






NIBIUM MONOXIDE POWDER, NIBIUM MONOXIDE SINTERED PRODUCT AND CAPACITOR USING NIBIUM MONOXIDE SINTERED PRODUCT

Patent number: WO02093596
Publication date: 2002-11-21
Inventor: OMORI KAZUHIRO (JP); NAITO KAZUMI (JP); KAWASAKI TOSHIYA (JP); WADA KOUICHI (JP)
Applicant: SHOWA DENKO KK (JP); OMORI KAZUHIRO (JP); NAITO KAZUMI (JP); KAWASAKI TOSHIYA (JP); WADA KOUICHI (JP)
Classification:
- international: **B22F1/00; C01G33/00; C22C1/04; C22C32/00; H01G9/02; B22F1/00; C01G33/00; C22C1/04; C22C32/00; H01G9/02; (IPC1-7): H01G9/04; C01G33/00; C04B35/00; H01G9/052**
- european: **B22F1/00A2; C01G33/00; C22C1/04F; C22C32/00D4; H01G9/02C2B; H01G9/05C2B**
Application number: WO2002JP04646 20020514
Priority number(s): JP20010145571 20010515; JP20010340318 20011106; US20010291925P 20010521; US20010331200P 20011109

Also published as:

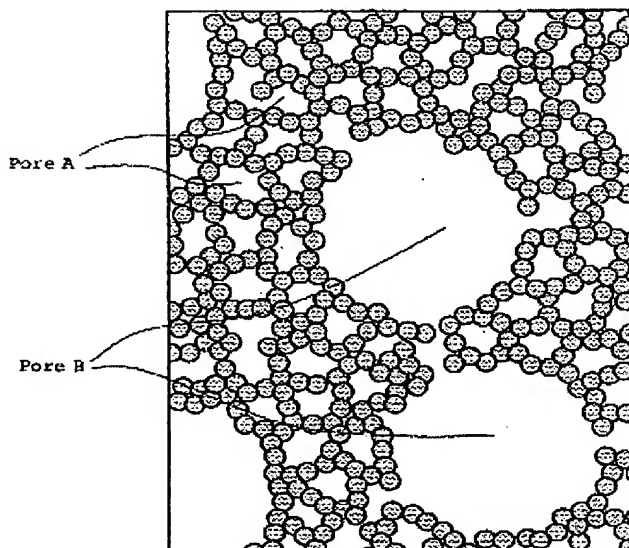
 EP1388870 (A1)
 WO02092864 (A3)
 WO02092864 (A2)
 EP1402079 (A3)
 EP1402079 (A2)

[more >>](#)**Cited documents:**

 JP2000188243

[Report a data error here](#)**Abstract of WO02093596**

(1) A niobium monoxide powder which is represented by NbO_x wherein x is 0.8 to 1.2 and may contain another element in an amount of 50 to 200,000 ppm, and has a tap density of 0.5 to 2.5 g/ml, an average particle diameter of 10 to 1000 μm , an angle of repose of 10 to 60 degrees, a BET specific surface area of 0.5 to 40 m^2/g , a pore diameter distribution exhibiting a plurality of peak tops, and a method for preparing the niobium monoxide powder; (2) a niobium monoxide sintered product which is prepared by sintering the above niobium monoxide powder and has a pore diameter distribution exhibiting a plurality of peak tops in the range of 0.01 to 500 μm , preferably has the distribution wherein two peak tops having greatest relative intensities are positioned at 0.2 to 0.7 μm and 0.7 to 3 μm , respectively, and further a peak top having the greatest relative intensity is positioned in the larger diameter side of the distribution than a peak top having the second greatest relative intensity, and a method for preparing the niobium monoxide sintered product; (3) a capacitor using the above sintered product and a method for manufacturing the capacitor; and (4) an electronic circuit and an electronic device using the above capacitor.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 11 月 21 日 (21.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/093596 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01G 9/04, 9/052, 電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP). 和田 紘一 (WADA, Kouichi) [JP/JP]; 〒210-0858 神奈川県 川崎市 川崎区大川町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP).
C01G 33/00, C04B 35/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04646
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 14 日 (14.05.2002) (74) 代理人: 大家 邦久 (OHIE, Kunibisa); 〒103-0013 東京都 中央区 日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階 大家特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願2001-145571 2001 年 5 月 15 日 (15.05.2001) JP
60/291,925 2001 年 5 月 21 日 (21.05.2001) US
特願2001-340318 2001 年 11 月 6 日 (06.11.2001) JP
60/331,200 2001 年 11 月 9 日 (09.11.2001) US
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都 港区 芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大森 和弘 (OMORI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒210-0858 神奈川県 川崎市 川崎区大川町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP). 内藤 一美 (NAITO, Kazumi) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千葉市 緑区大野台 1 丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 川崎 俊哉 (KAWASAKI, Toshiya) [JP/JP]; 〒210-0858 神奈川県 川崎市 川崎区大川町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NIOBIUM MONOXIDE POWDER, NIOBIUM MONOXIDE SINTERED PRODUCT AND CAPACITOR USING NIOBIUM MONOXIDE SINTERED PRODUCT

(54) 発明の名称: 一酸化ニオブ粉、一酸化ニオブ焼結体及び一酸化ニオブ焼結体を用いたコンデンサ

(57) Abstract: (1) A niobium monoxide powder which is represented by NbO_x wherein x is 0.8 to 1.2 and may contain another element in an amount of 50 to 200,000 ppm, and has a tap density of 0.5 to 2.5 g/ml, an average particle diameter of 10 to 1000 μm , an angle of repose of 10 to 60 degrees, a BET specific surface area of 0.5 to 40 m^2/g , a pore diameter distribution exhibiting a plurality of peak tops, and a method for preparing the niobium monoxide powder; (2) a niobium monoxide sintered product which is prepared by sintering the above niobium monoxide powder and has a pore diameter distribution exhibiting a plurality of peak tops in the range of 0.01 to 500 μm , preferably has the distribution wherein two peak tops having greatest relative intensities are positioned at 0.2 to 0.7 μm and 0.7 to 3 μm , respectively, and further a peak top having the greatest relative intensity is positioned in the larger diameter side of the distribution than a peak top having the second greatest relative intensity, and a method for preparing the niobium monoxide sintered product; (3) a capacitor using the above sintered product and a method for manufacturing the capacitor; and (4) an electronic circuit and an electronic device using the above capacitor.

[続葉有]



(57) 要約:

(1) 式 : NbO_x ($x = 0.8 \sim 1.2$) で示され、他元素を $50 \sim 200,000$ ppm 含んでいてもよく、タッピング密度が $0.5 \sim 2.5$ g / m³、平均粒子径が $10 \sim 1000$ μ m、安息角が $10 \sim 60$ 度、BET 比表面積が $0.5 \sim 40$ m² / g、細孔分布が、複数の細孔直径ピークトップを有するコンデサ用一酸化ニオブ粉及びその製造方法、(2) 前記一酸化ニオブ粉を焼結して得られる、 0.01 μ m ~ 500 μ m の範囲内に複数の細孔直径ピークトップを有し、好ましくは複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大きい 2 つのピークのピークトップが、それぞれ $0.2 \sim 0.7$ μ m 及び $0.7 \sim 3$ μ m の範囲にあり、相対強度が最も大きいピークのピークトップが、相対強度が次に大きいピークのピークトップより大径側にある一酸化ニオブ焼結体及びその製造方法、(3) 前記焼結体を用いたコンデンサ及びその製造方法、(4) 前記コンデンサを用いた電子回路及び電子機器。

明細書

一酸化ニオブ粉、一酸化ニオブ焼結体及び一酸化ニオブ焼結体を用いたコンデンサ

5

関連出願との関係

この出願は、米国法典第 3 5 巻第 1 1 1 条 (b) 項の規定に従い 2001 年 5 月 2 1 日に提出された米国仮出願 60/291925 号及び 2001 年 1 1 月 9 日に提出された米国仮出願 60/331200 号の出願日の利益を同第 1 1 9 条 (e) 項 (1) により主張する同第 1 1 1 条 (a) 項の規定に基づく出願である。

10

技術分野

本発明は、単位質量当たりの容量が大きく、等価直列抵抗 (ESR) が低く、漏れ電流特性、耐湿性の良好なコンデンサを安定に製造することができる一酸化ニオブ粉及び焼結体、これらを用いたコンデンサ、及びそれらの製造方法に関する。

15

背景技術

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。

20

さらに、最近の電子デバイスは、低電圧での作動、高周波での作動、低ノイズ化が求められており、個体電解コンデンサにおいても、より低 ESR (等価直列抵抗) が求められている。

25

タンタルコンデンサの陽極体として、一般的にタンタル粉の焼結体を使用されている。この粉体を成形後焼結することにより一体化され焼結体と言われる電極になる。この焼結体内部は、前記粉体の粒子が電氣的・機械的に連結した三次元の複雑な形状をとる。この焼結体の内部空隙の表面も含んだ表面に誘電体皮膜層を形成した後、対電極となる材料を含浸してコンデンサが構成される。作製されたコンデンサの容量は、誘電体皮膜層が焼結体内外部の表面に均一に付着している限り、ミクロ的には、対電極材料と誘電体皮膜層との接触状況に大きく依存する。

10 これらタンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体質量を増大させるか、または、タンタル粉を微粉化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

焼結体質量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大して小型化の要求を満たさない。一方、タンタル粉を微粉化して比表面積を増加させる方法では、タンタル焼結体の細孔直径が小さくなり、また焼結段階で閉鎖孔が多くなり、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。

例えば、対電極材料として、磷酸水溶液を用いたとき、誘電体皮膜層との接触状況が完全として、その時の容量出現率（陰極剤含浸率とも言う）を100%とすると、粘性の大きな電極材料、とくに固体の電極材料を使用した場合、該容量出現率を100%とすることは、困難であった。とりわけ、タンタル粉の平均粒径が小さい場合や、タンタル粉から作製した焼結体の形状が大きな場合、困難さが増加し、極端な場合には、容量出現率は50%にも満たないこともあった。また、このような低容量出現率の場合、作製したコンデンサの耐湿性を十分得ることが出来なかった。

また、タンタル焼結体を作成するためのタンタル粉が持つ細孔径が小さい場合、焼結体の持つ細孔径も必然的に小さくなり容量出現率が低くなる。その結果、ESRを低くできないという問題が生じる。これらの欠点を解決する手段の一つとして、タンタルより大きい誘電率の誘電体の得られる電極材料を用い、高い容量出現率の得られる焼結体を作製し、これを電極としたコンデンサが考えられる。

工業的に供給可能なこのような電極材料としては、タンタルより誘電率が大きく埋蔵量も多いニオブが知られている。

10 特開昭55-157226号公報には、凝集粉から粒径 $2.0\mu\text{m}$ 、あるいはそれ以下の弁作用金属微粉末を加圧成形して焼結し、その成形焼結体を細かく裁断して、これにリード部を接合した後再び焼結するコンデンサ用焼結素子の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報にはニオブコンデンサの製造方法及び特性について

15 の詳細は示されていない。

米国特許4,084,965号公報には、ニオブインゴットを水素化して粉砕し、平均粒子径 $5.1\mu\text{m}$ のニオブ粉末を得、これを焼結して用いたコンデンサが開示されている。しかしながら、開示されているコンデンサは、漏れ電流（以下LCと略記することがある）値が大きく実用性に乏しい。

20

特開平10-242004号公報には、ニオブ粉の一部を窒化すること等により、LC値を改善することが開示されている。

特開2000-119710号公報には、熔融マグネシウム中に五酸化ニオブを投入して還元反応させた後、生成した NbO_x ($x=0.5\sim 1.5$)を取り出し、続けて、熔融マグネシウムに生成した NbO_x ($x=0.5\sim 1.5$)を投入して還元反応させ金属ニオブを得る、

25

2段階の還元反応による高純度ニオブ粉の製造方法が開示されている。

コンデンサに用いられる一酸化ニオブなどのニオブ粉のタッピング密度は、ニオブ粉を成形作業する上で重要な因子であり、これまでのもについては、タッピング密度が 2.5 g/m l より大きく、 4 g/m l 程度であり、成形するためには十分ではなかった。

すなわち、このような一酸化ニオブ粉を成形、焼結して焼結体を作成する場合、一酸化ニオブ粉の成形機ホッパーから金型への流れが悪く、常に一定量の一酸化ニオブ粉を計量し金型に入れることが困難であった。このため、成形体の形状が常に十分に安定化せず、成形体、焼結体の強度が不足し、結果としてLCが悪いコンデンサが高頻度で生産されてしまう欠点があった。また、流れ性の悪い粉体も扱える特別な成形装置を用いたのでは、成形コストが高くなりすぎ、実用的でない。

このようなことから、従来既知のコンデンサ用一酸化ニオブ粉は、連続成形に十分適応できるものではなく、コンデンサの生産性が低いという問題があった。

20 発明の開示

本発明の目的は、単位質量当たりの容量が大きく、等価直列抵抗（ESR）が低く、漏れ電流値が小さいコンデンサ及び耐湿性の高いコンデンサ、この電極材料となり高い容量出現率の得られる焼結体、この焼結体材料として好ましく、成形時の作業上流れ性が良好で、連続成形が容易であり、コンデンサの安定した生産が可能な一酸化ニオブ粉、及びそれらの製造方法を提供すること

にある。

本発明者らは、前述の課題を鋭意検討した。その結果、特定の細孔分布を持つ一酸化ニオブ焼結体、好ましくは、複数の細孔直径ピークトップを有する細孔分布を持つ一酸化ニオブ焼結体をコンデンサ電極に用いると、高い容量出現率が得られ、漏れ電流が低く、耐湿性の良好なコンデンサが生産できることを見出した。さらに、好ましくはタッピング密度が $0.5 \sim 2.5 \text{ g/ml}$ 、さらに好ましくは平均粒子径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の一酸化ニオブ粉は、流れ性が良好で、連続成形が可能であり、前記焼結体材料として好ましく、この一酸化ニオブ粉を用いると漏れ電流値が低いコンデンサを安定に生産できることを見出した。

更に好ましくは、空孔分布が広く、細孔直径のピークトップが複数あり、その細孔直径ピークトップのすべてが $0.5 \mu\text{m}$ 以上の一酸化ニオブ粉を用いて作成した一酸化ニオブ焼結体をコンデンサ電極に用いると高い容量出現率とともに低ESRが達成できることを見いだした。

すなわち、本発明は、以下の一酸化ニオブ粉、一酸化ニオブ焼結体、それを用いたコンデンサ、及びそれらの製造方法に関する。

[1] 式： NbO_x ($x=0.8 \sim 1.2$) で示され、タッピング密度が $0.5 \sim 2.5 \text{ g/ml}$ であるコンデンサ用一酸化ニオブ粉。

[2] さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガ

- ン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、
- 5 ビスマス、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種他元素を含む前項〔1〕に記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔3〕他元素が、ニオブと複合酸化物を形成している前項〔1〕または〔2〕記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔4〕他元素の含有量が、50～200,000 p p mである前項
- 10 〔2〕または〔3〕に記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔5〕平均粒子径が10～1000 μ mである前項〔1〕乃至〔4〕のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔6〕安息角が、10～60度である前項〔1〕乃至〔5〕のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。
- 15 〔7〕BET比表面積が、0.5～40 m²/gである前項〔1〕乃至〔6〕のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔8〕0.01 μ m以上500 μ m以下の範囲内に細孔直径ピークトップを有する細孔分布を持つ前項〔1〕乃至〔7〕のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。
- 20 〔9〕細孔分布が、複数の細孔直径ピークトップを有する前項〔8〕に記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔10〕細孔直径ピークトップのすべてが、0.5～100 μ mの範囲にある前項〔8〕または〔9〕に記載の一酸化ニオブ粉。
- 〔11〕前項〔1〕乃至〔10〕のいずれか1項に記載の一酸化
- 25 ニオブ粉を用いた焼結体。
- 〔12〕0.01 μ m以上500 μ m以下の範囲内に細孔直径ピーク

トップを有する細孔分布を持つ前項 [1 1] に記載の焼結体。

[1 3] コンデンサ電極用一酸化ニオブ焼結体において、一酸化ニオブ焼結体の細孔分布が、複数の細孔直径ピークトップを有することを特徴とする一酸化ニオブ焼結体。

- 5 [1 4] 細孔分布が、2つの細孔直径ピークトップよりなる前項 [1 1] 及至 [1 3] のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体。

- [1 5] 複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大きい2つのピークのピークトップが、それぞれ $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 及び
10 $0.7 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にある前項 [1 3] または [1 4] に記載の一酸化ニオブ焼結体。

- [1 6] 複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大きいピークのピークトップが、相対強度が次に大きいピークのピークトップより大径側にある前項 [1 3] に記載の一酸化ニオブ焼
15 結体。

[1 7] 焼結体が、細孔空隙容積を含めて 10mm^3 以上の体積を持つ前項 [1 1] 乃至 [1 6] のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体。

- [1 8] 焼結体が、 $0.2 \sim 7\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ前項 [1
20 1] 乃至 [1 7] のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体。

[1 9] 焼結体の一部が、窒化している前項 [1 1] 乃至 [1 8] のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体。

- [2 0] 焼結体が、 1400°C で焼結した場合 $40000 \sim 200000 \mu\text{FV}/\text{g}$ の CV 値を持つ焼結体を与える一酸化ニオブ成形体より得ら
25 れた焼結体である前項 [1 1] 乃至 [1 9] のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体。

〔21〕前項〔11〕乃至〔20〕のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成されたコンデンサ。

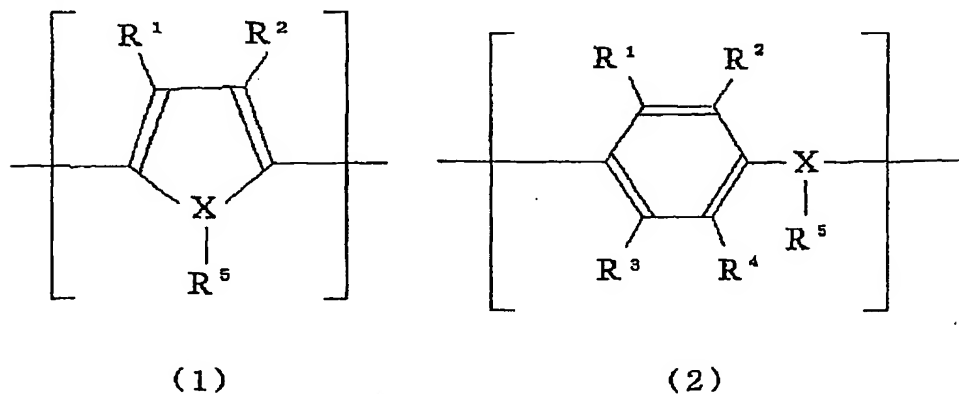
〔22〕誘電体の主成分が五酸化ニオブである前項〔21〕に記載のコンデンサ。

〔23〕対電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法である前項〔21〕に記載のコンデンサ。

〔24〕対電極が、有機半導体であって、該有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法である前項〔23〕に記載のコンデンサ。

〔25〕導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも1種である前項〔24〕に記載のコンデンサ。

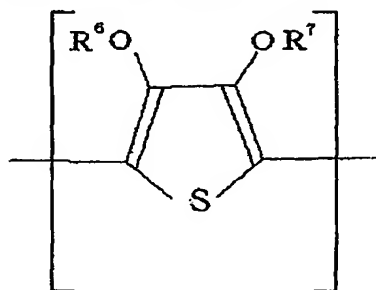
〔26〕導電性高分子が、下記一般式（1）または一般式（2）



（式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至1

0 の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、
 アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、
 ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、 CF_3
 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価
 5 基を表わす。 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の
 位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共
 に少なくとも 1 つ以上の 3 ～ 7 員環の飽和または不飽和炭化水素
 の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖
 には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、
 10 スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んで
 もよい。 X は酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^6 は X が窒素
 原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数 1 乃至 10 の
 直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表
 す。) で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをド
 15 ープした導電性高分子である前項 [24] に記載のコンデンサ。

[27] 導電性高分子が、下記一般式 (3)



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数 1 乃至 6
 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、ま
 たは該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2 つの酸素元
 20 素を含む少なくとも 1 つ以上の 5 ～ 7 員環の飽和炭化水素の環状

構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である前項〔26〕に記載のコンデンサ。

- 5 〔28〕導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)にドーパントをドーブした導電性高分子である前項〔27〕に記載のコンデンサ。

〔29〕対電極が、層状構造を少なくとも一部に有する材料からなる前項〔21〕に記載のコンデンサ。

- 10 〔30〕対電極が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含んだ材料である前項〔21〕に記載のコンデンサ。

〔31〕一酸化ニオブ粉の製造方法において、一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物を賦活処理(「細孔形成処理」ともいう)することを特徴とする前項〔1〕乃至〔10〕のいずれか1項に

- 15 記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔32〕一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の賦活処理が、焼結工程及び解砕工程からなる群より選ばれた少なくとも1種の工程で行なわれることを特徴とする前項〔31〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- 20 〔33〕一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の賦活処理が、一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物と、賦活剤とを含む混合物を用いて行なわれることを特徴とする前項〔31〕または〔32〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- 25 〔34〕賦活処理される一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の平均粒子径が、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である前項〔31〕乃至〔33〕のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔 3 5 〕 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タantal、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、
5 ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を 5 0 ~ 200, 000 p p m 含有するものである前項〔 3 1 〕乃至〔 3 4 〕のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

15 〔 3 6 〕 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の含有している他元素が、ニオブと複合酸化物を形成している前項〔 3 5 〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔 3 7 〕 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物と、賦活剤とを含む混合物が、溶媒を用いて混合されたものである前項〔 3 3 〕
20 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔 3 8 〕 溶媒が、水、アルコール類、エーテル類、セルソルブ類、ケトン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の溶媒である前項〔 3 7 〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

25 〔 3 9 〕 賦活剤が、一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の総量に対して 1 ~ 4 0 質量%で用いられる前項〔 3 3 〕に記載の一

酸化ニオブ粉の製造方法。

[40] 賦活剤の平均粒子径が $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ である前項[33]または[39]に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

[41] 賦活剤の粒子径ピークトップが複数である前項[33]、
5 [37]、[39]及び[40]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

[42] 賦活剤が、 2000°C 以下で気体として除去される物質である前項[33]、[37]、[39]乃至[41]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

10 [43] 賦活剤が、ナフタレン、アントラセン、キノン、樟脳、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアルコール、 NH_4Cl 、 ZnO 、 WO_2 、 SnO_2 、 MnO_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種である
15 前項[42]に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

[44] 賦活剤が、水溶性物質、有機溶剤可溶性物質、酸性溶液可溶性物質、アルカリ性溶液可溶性物質、錯体を形成しこれらの可溶性物質となる物質、及び 2000°C 以下でこれらの可溶性物質からなる群から選ばれた少なくとも1種である前項[33]、[37]、
20 [39]乃至[41]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

[45] 賦活剤が、金属と、炭酸、硫酸、亜硫酸、ハロゲン、過ハロゲン酸、次亜ハロゲン酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、酢酸、蔞酸または硼酸との化合物、または、金属、金属水酸化物、及び金属
25 酸化物とからなる群から選ばれた少なくとも1種である前項[44]に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔４６〕賦活剤が、金属炭酸物、金属炭酸水素化物、金属水酸化物、及び金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも１種である前項〔４５〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔４７〕賦活剤が、金属炭酸物、金属炭酸水素化物、金属水酸化物、及び金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも１種で、
5 焼結工程における温度より高い融点を持つ前項〔４６〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔４８〕賦活剤が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、
10 イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、
15 レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、
20 セレン、テルル、ポロニウム、及びこれらの化合物からなる群より選ばれた少なくとも１種である前項〔４４〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔４９〕賦活処理が、焼結工程前に、または焼結工程時に、加熱及び／または減圧により賦活剤の除去を行なう処理である前項
25 〔３１〕乃至〔３３〕のいずれか１項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔５０〕賦活処理が、焼結工程後、解砕工程中、または解砕工程後の、焼結物または解砕物に溶媒を接触させ、賦活剤成分を除去する処理である前項〔３１〕乃至〔３３〕のいずれか１項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- ５ 〔５１〕溶媒が、水、有機溶剤、酸性溶液、アルカリ性溶液、及び可溶性錯体を形成する配位子を含む溶液よりなる群から選ばれた少なくとも１種である前項〔５０〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- １０ 〔５２〕酸性溶液が、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、及び塩酸からなる群から選ばれた少なくとも１種の溶液である前項〔５１〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔５３〕アルカリ性の溶液が、アルカリ金属の水酸化物及びアンモニアからなる群から選ばれた少なくとも１種を含む前項〔５１〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- １５ 〔５４〕配位子が、アンモニア、グリシン、及びエチレンジアミン四酢酸からなる群から選ばれた少なくとも１種である前項〔５１〕に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- ２０ 〔５５〕前項〔１〕乃至〔１０〕のいずれか１項に記載の一酸化ニオブ粉を、液体窒化、イオン窒化、及びガス窒化の方法からなる群より選ばれた少なくとも１種の方法により処理することを特徴とする窒素を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

- ２５ 〔５６〕前項〔１〕乃至〔１０〕のいずれか１項に記載の一酸化ニオブ粉を、固相炭化、及び液体炭化の方法からなる群より選ばれた少なくとも１種の方法により処理することを特徴とする炭素を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

〔５７〕前項〔１〕乃至〔１０〕のいずれか１項に記載の一酸化

ニオブ粉を、ガスホウ化、及び固相ホウ化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により処理されることを特徴とするホウ素を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

5 [58] 前項[1]乃至[10]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を、ガス硫化、イオン硫化、及び固相硫化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により処理することを特徴とする硫黄を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

[59] 前項[31]乃至[58]のいずれか1項に記載の製造方法で得られた一酸化ニオブ粉。

10 [60] 前項[1]乃至[10]及び前項[59]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を用いることを特徴とする一酸化ニオブ焼結体の製造方法。

[61] 一酸化ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた対電極を含む
15 ムコンデンサの製造方法であって、一酸化ニオブ焼結体が、前項[1]乃至[10]及び前項[59]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を焼結したものであることを特徴とするコンデンサの製造方法。

[62] 誘電体が、電解酸化により形成されたものである前項
20 [61]に記載のコンデンサの製造方法。

[63] 一酸化ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた対電極を含むコンデンサの製造方法であって、一酸化ニオブ焼結体が、前項
[11]乃至[20]のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結
25 体であることを特徴とするコンデンサの製造方法。

[64] 前項[21]乃至[30]のいずれか1項に記載のコン

デンサを使用した電子回路。

[6 5] 前項 [2 1] 乃至 [3 0] のいずれか 1 項に記載のコンデンサを使用した電子機器。

5 発明の実施の形態

以下、高容量で、低い等価直列抵抗 (E S R) 、漏れ電流特性や耐湿性の良好なコンデンサ、その特性を引き出し高い容量出現率の得られる一酸化ニオブ焼結体、この焼結体材料として好ましい流れ性が良好で連続成形が可能な一酸化ニオブ粉、及びそれらの製造方法に関し説明する。

本発明では、前記コンデンサの特性を満足し、コンデンサ製造の生産性を向上させる一酸化ニオブ粉として、タッピング密度が $0.5 \sim 2.5 \text{ g/m}^3$ であるようなコンデンサ用一酸化ニオブ粉 (単に一酸化ニオブ粉と略記することもある) を使用する。

コンデンサ用一酸化ニオブ粉とは、式: NbO_x (式中、 x は $0.8 \sim 1.2$ である。) を主成分とし、コンデンサを製造するための素材となり得るものをいう。

ニオブの酸化物は、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、五酸化ニオブの 3 種類が知られている。

x が 0 から 1 の間にある酸化ニオブでは、金属ニオブと一酸化ニオブとが共存することとなる。金属ニオブは一酸化ニオブに比べて焼結されやすく、金属ニオブが多量に存在すると焼結体の比表面積を大きくし難く、コンデンサの容量が小さくなってしまう傾向がある。

また、 x が 1 から 2 の間にあるニオブ酸化物は、一酸化ニオブと二酸化ニオブとが共存することとなる。一酸化ニオブは導電性

であるが二酸化ニオブは絶縁性である。二酸化ニオブが多量に存在すると、電解酸化による誘電体の形成に不利となる。

これらを考慮すると、 x の範囲は0.8～1.2が好ましく、0.9～1.1が更に好ましく、0.95～1.05が特に好ましい。

- 5 一酸化ニオブ粉には、例えば、ニオブと複合酸化物を形成する成分や窒素、リン、アンチモン、硫黄、セレン、テルルなどのニオブ以外の成分の少なくとも1種が含まれていても良い。このようにニオブ以外の成分を含ませることにより、焼結性を変化させることが可能となり、コンデンサとしての特性を向上させることができる。この様なニオブ以外の元素としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、
15 ルテチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、
20 ム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン及びテルルが挙げられる。

例えば、一酸化ニオブ粉を成形、焼結し、コンデンサ用焼結体を次のような方法により得ることができる。

- 後述するバインダーをトルエンやメタノールなどの有機溶剤に
25 溶解させた溶液に、コンデンサ用一酸化ニオブ粉を入れ、これを振とう混合機、V型混合機などを用いて十分に混合する。その後、

コニカルドライヤーなどの乾燥機を用い、減圧下、有機溶媒を除去して、バインダーを含んだ一酸化ニオブ調合粉を作製する。この調合粉を自動成形機ホッパーに入れる。一酸化ニオブ調合粉を、ホッパーから成形機金型への導入管を流して自動的に金型に自然落下しながら計量し、リード線と共に成形する。この成形体を減圧下、バインダーを除去した後、500℃～2000℃で焼結して一酸化ニオブ焼結体を作製する。

そして、例えば一酸化ニオブ焼結体を温度30～90℃、濃度0.1質量%程度のリン酸、アジピン酸等の電解溶液中で、20～60Vまで昇圧して1～30時間化成処理し、五酸化二ニオブを主体とする誘電層を作成する。この誘電層上に、二酸化マンガ、二酸化鉛、導電性高分子などの固体電解質層を形成し、ついでグラファイト層、銀ペースト層を形成する。ついで、その上に陰極端子をハンダ付けなどで接続した後、樹脂で封止し固体電解コンデンサを作成する。

成形時、適度な流れ性や安息角を持たない調合粉では、ホッパーから金型に流れにくく安定に成形できない。特に振動などの方法を用いてホッパーから輸送するため、調合粉のタッピング密度や平均粒子径が大きすぎても小さすぎても、成形体の質量、焼結体強度や形状のバラツキが大きくなり、欠け、割れが発生することもあり、結果として漏れ電流値が悪くなる。この様に調合粉のタッピング密度、平均粒子径、流れ性及び安息角は、良好な焼結体及びコンデンサを作製する上での重要な要素となる。

調合粉のこのような物性はバインダーとの調合前後でほとんど変化せず、調合粉の物性は使用したコンデンサ用一酸化ニオブ粉の物性で決定される。そのため使用する一酸化ニオブ粉のタッピ

ング密度、平均粒子径、流れ性、安息角などが重要となる。一酸化ニオブ粉の流れ性や安息角は、タッピング密度や平均粒子径の影響を大きく受けるため、タッピング密度や平均粒子径が重要な要素となる。

- 5 流れ性や安息角の改善に伴う生産性及び焼結体強度の向上、及びそれに伴う漏れ電流値の低減の効果を得るために、本発明においてはタッピング密度は、 $0.5 \sim 2.5 \text{ g/m}^3$ が好ましく、さらには $0.7 \sim 1.9 \text{ g/m}^3$ が好ましく、特に $0.7 \sim 1.6 \text{ g/m}^3$ が好ましい。また、本発明の一酸化ニオブ粉の平均粒子径は、 $10 \sim 1000$
10 μm が好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

成形機ホッパーから金型へ一酸化ニオブ粉を自然落下させるためには、本発明の一酸化ニオブ粉の安息角は、 $10 \sim 60$ 度が好ましく、さらには $10 \sim 50$ 度が特に好ましい。

- 上記の様な物性を持つ一酸化ニオブ粉は、一酸化ニオブ粉または一酸化ニオブ化合物粉（以下、これらを「原料一酸化ニオブ粉」と記載する）と、賦活剤（「細孔形成剤」ともいう。以下、
15 「添加物」と記載することもある）とを含む混合物（以下、「原料混合物」と記載する。）を原料とし、少なくとも焼結工程、解砕工程を順次経て製造することができる。

- 20 賦活剤は、原料混合物から本発明の一酸化ニオブ粉を製造する焼結工程または解砕工程のいずれかの工程で除去される。賦活剤の除去は、前記焼結工程や解砕工程とは独立して行なってもよい。

- 賦活剤を除去する方法は、賦活剤の化学的性質により、任意に種々の方法を採用することができ、賦活剤を除去しやすい方法を
25 いずれか1つまたは複数を組み合わせて用いればよい。

賦活剤を除去する方法としては、例えば、賦活剤を蒸発、昇華

または熱分解し気体にすることにより除去する方法、溶媒で賦活剤を溶解することにより除去する方法が挙げられる。

賦活剤を気体にして除去する場合、焼結工程で行なうか、または焼結前に加熱及び／または減圧により賦活剤を除去する工程を設けてもよい。

賦活剤を溶解し除去する場合、原料混合物を焼結後、または解砕中、または解砕後に後述する溶媒と焼結物またはその解砕物とを接触させることにより賦活剤を溶解除去する。

また、原料混合物から本発明の一酸化ニオブ粉を製造する工程中のいずれかにおいて、一酸化ニオブ粉の一部を窒化、ホウ化、炭化、または硫化する工程を設けてもよい。

以下、本発明の一酸化ニオブ粉の製造方法について詳しく説明する。

原料一酸化ニオブ粉としては、一酸化ニオブ (NbO_x : $x = 0.8 \sim 1.2$) 及び、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む一酸化ニオブ、及びこれらの複

合酸化物から選ばれる少なくとも1種の粉体を用いることができる。また、これらの一部が、更に窒化、硫化、炭化、またはホウ化しているものであってもよい。

本発明で用いる原料一酸化ニオブ粉の平均粒子径は0.01～10
5 μm が好ましく、0.02～5 μm が更に好ましく、0.05～2 μm が特に好ましい。

また、焼結性や得られたコンデンサの電氣的性能の改善から、含まれる他元素の量は、50質量ppmから500000質量ppmが好ましく、50～200000質量ppmが特に好ましい。

10 原料一酸化ニオブ粉となる一酸化ニオブを得る方法は、例えば、五酸化ニオブをカルシウムやマグネシウムなど還元作用のある金属を用いて還元する方法、二酸化ニオブ粉を水素気流中で加熱して還元する方法、ニオブ金属粉と二酸化ニオブ粉を混合した後、アルゴン中で加熱する方法などが挙げられる。

15 原料一酸化ニオブ粉となる他元素を含有する一酸化ニオブを得る方法は、他成分との複合酸化物、五酸化ニオブと他元素の酸化物の混合物、二酸化ニオブと他元素の酸化物などを出発原料に水素気流中で加熱して還元するかカルシウム、マグネシウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ミッシュメタルな
20 どの還元作用のある金属を用いて還元する方法、ニオブと他元素の合金を空気中で加熱して酸化する方法、一酸化ニオブ粉と他元素化合物の混合物を加熱する方法、気体、固体、液体状の他元素と一酸化ニオブと反応させる方法などがあげられる。これらの粉体は、通常の方法で粉砕して粒度を調整することができる。

25 例えば、他元素としてホウ素を含有する一酸化ニオブ粉を得るには、ホウ化ニオブ粉と一酸化ニオブ粉を混合した後加熱する方

法、ホウ化ニオブ粉を空気中で加熱する方法や気体状のホウ素と一酸化ニオブを加熱して反応させる方法などがあげられる。

賦活剤は、原料混合物から本発明の一酸化ニオブ粉を製造するいずれかの工程で除去可能な物質である。通常、本発明の一酸化ニオブ粉中で、賦活剤が除去された部分は細孔を形成する。

賦活剤の粒径は、本発明の一酸化ニオブ粉の細孔直径に影響し、一酸化ニオブ粉の細孔直径は一酸化ニオブ焼結体の細孔直径に影響し、焼結体の細孔直径はコンデンサの容量及びコンデンサ製造工程における陰極剤の含浸性に影響する。

10 陰極剤の含浸性は、高い容量をもち、かつ低いESRのコンデンサの作成に大きく影響を与える。一酸化ニオブ焼結体は、一酸化ニオブ粉を加圧成形して作成するため、焼結体の持つ細孔直径は、必然的に一酸化ニオブ粉の持つ細孔直径より小さくなる。小さな細孔直径ピークを持つ粉体から作成した焼結体に対する陰極剤の含浸性の困難さから考えると、一酸化ニオブ粉の持つ細孔直径は、平均径として $0.5\mu\text{m}$ 以上、とりわけ $1\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

これら細孔直径は、平均径として、 $0.01\sim 500\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\sim 300\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.1\sim 200\mu\text{m}$ が特に好ましい。そのため、賦活剤の平均粒子径は、 $0.01\sim 500\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\sim 300\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.1\sim 200\mu\text{m}$ が特に好ましい。

最も好ましい一酸化ニオブ粉の細孔直径は、平均径として $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、この細孔直径を作り出す最も好ましい賦活剤の平均粒子径は、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である。

これらの細孔直径を小さくするには、粒径の小さな賦活剤を用

いればよく、大きくするには、粒径の大きな賦活剤を用いればよい。

また、賦活剤の粒度分布を調整することにより細孔直径分布を調整できる。

- 5 陰極剤の含浸性の問題が無く、十分な容量を持つコンデンサを得るには、一酸化ニオブ焼結体中に、所望の容量が得られる程度に小さい細孔と、陰極剤が十分含浸する程度に大きい細孔とを、陰極剤の物性に合わせ適度に設けることが好ましい。

- 一酸化ニオブ粉または一酸化ニオブ焼結体の細孔直径分布を調整するには、例えば、ピークトップを2つ以上有する粒度分布を持つ賦活剤（粉体）を用い、一酸化ニオブ粉にピークトップが2つ以上ある細孔直径分布を持たせることができる。この一酸化ニオブ粉を焼結することにより、同等な細孔直径のピークトップが2つ以上ある細孔直径分布を持つ一酸化ニオブ焼結体を得ることができる。この場合、細孔直径ピークトップは、0.01～500 μm の範囲内にあることが好ましく、0.03～300 μm がより好ましく、0.1～200 μm がさらに好ましく、0.1～30 μm が特に好ましく、0.2～3 μm が最も好ましい。
- 10
15

- このような一酸化ニオブ焼結体を与える一酸化ニオブ粉は、2つ以上の細孔直径ピークトップをもつ。この一酸化ニオブ粉の2つ以上の細孔直径ピークトップは、いずれも0.5 μm 以上であることが望ましい。例えば、0.7 μm と3 μm に2つの細孔直径ピークトップを持つ一酸化ニオブ焼結体を作成する場合、一酸化ニオブ粉の持つ2つの細孔直径ピークトップを、例えば、約1.5 μm と約25 μm に調整してやればよい。このような約1.5 μm の小さな細孔直径を与える賦活剤の平均粒径は約1.5 μm であり、
- 20
25

約 25 μm の大きな細孔直径を与える賦活剤の平均粒径は約 25 μm である。通常、小さな細孔と大きな細孔が一酸化ニオブ粉に存在する場合、加圧成形時に大きな細孔はつぶされて小さくなる。したがって、大きな細孔直径ピークトップは、20 μm 以上にあることが望ましい。細孔直径ピークトップが 3 つの場合でも大きな細孔直径ピークトップは、20 μm 以上であることが望ましい。また、全空孔容積の 30 体積%以上が 20 μm 以上の細孔直径を有することが望ましく、40 体積%以上であることが特に好ましい。

- 10 粒度分布のピークトップを 2 つ以上持つ賦活剤は、例えば、粒度分布のピークトップの異なる賦活剤を 2 種類以上混合することにより得ることができる。

賦活剤となる物質としては、例えば、焼結温度以下で気体となる物質、または少なくとも焼結後に溶媒に可溶である物質が挙げられる。

- 15 焼結温度以下で気体となる物質としては、例えば、蒸発、昇華または熱分解して気体となる物質等が挙げられ、低温においても残留物を残さず容易に気体になる安価な物質が好ましい。このような物質として、例えば、ナフタレン、アントラセン、キノンなどの芳香族化合物、樟脳、 NH_4Cl 、 ZnO 、 WO_2 、 SnO_2 、 MnO_3 、有機物ポリマーが挙げられる。

- 20 有機物ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアルコールが挙げられる。

少なくとも焼結後に可溶性である物質としては、賦活剤または

その熱分解物の残留物が溶媒に可溶である物質であり、焼結の後、解砕中、または解砕の後に、後述する溶媒に容易に溶解する物質であれば特に好ましく、溶媒との組み合わせにより多くの物質から選ぶことができる。

- 5 このような物質としては、例えば、金属と炭酸、硫酸、亜硫酸、ハロゲン、過ハロゲン酸、次亜ハロゲン酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、酢酸、蔞酸、または硼酸との化合物、金属酸化物、金属水酸化物、及び金属が挙げられる。

- 好ましくは、後述する酸、アルカリ、アンモニウム塩溶液など
10 の溶媒への溶解度が大きい化合物であり、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、及びフランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、イットリウム、セリウム、ネオジム、エルビウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、
15 レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、
20 ウム、硼素、珪素、及び砒素よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む化合物が挙げられる。これらの中で好ましくは金属塩であり、さらに好ましくは、例えば、酸化バリウム、硝酸マンガ
ン（II）、炭酸カルシウム等が挙げられる。

- これら前記賦活剤は、単独で用いても良いし、2種類以上を組
25 み合わせて用いても何ら問題はない。

特定の細孔を効率よく形成することを考えると、焼結温度で固

体として存在する物質が好ましい。このことは、焼結温度において、賦活剤が固体で存在することにより一酸化ニオブ1次粉の必要以上の凝集をブロックして、一酸化ニオブ同士の接点でのみ一酸化ニオブ同士の融着を起こさせるためである。焼結温度において、液体または気体で存在する場合は、ブロックする効果が小さく、望む細孔より小さな細孔を形成する場合がある。したがって、低融点物質、例えば、亜鉛金属、スズ金属、酸化アンチモンなどを賦活剤として用いた場合よりも、高融点物質、例えば酸化バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどを賦活剤として用いた方が細孔径は安定する。

賦活剤の添加量は、少なければ、タッピング密度及び安息角が大きくなり、多ければタッピング密度は小さくなり焼結段階での閉鎖孔が多くなる。焼結段階での閉鎖孔の問題が無く、安息角60度以下で、タッピング密度0.5~2.5 g/m³を得るには、賦活剤の平均粒子径によっても変わるが、一般的には、原料一酸化ニオブに対して1~40質量%（以下、特に断りの無い限り質量%を単に%と略記する。）、好ましくは5~25%、さらに好ましくは10~20%である。

原料混合物は、前述の賦活剤と前述の一酸化ニオブ原料とを、粉体同士で無溶媒で混合したものでもよいし、適当な溶媒を用いて両者を混合し乾燥したものでもよい。

使用できる溶媒としては、水、アルコール類、エーテル類、セルソルブ類、ケトン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。

混合には混合機を用いることも出来る。混合機としては、振とう混合機、V型混合機、ナウターミキサーなど、通常の装置が問

- 題なく使用できる。混合における温度は、溶媒の沸点、凝固点により制限されるが、一般的には、 $-50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ である。混合にかかる時間は、10分以上であれば特に制限はないが、
- 5 通常1～6時間で行うことが望ましい。

溶媒を用いた場合、得られた混合物をコニカルドライヤー、棚段式乾燥機などを用いて、 80°C 未満、好ましくは 50°C 未満で乾燥する。

- 賦活剤が焼結温度以下でガスとなる場合、焼結時に賦活剤を除去することも可能だが、賦活剤の化学的性質に合わせ除去しやすい温度、圧力、時間等の条件下で、焼結前に賦活剤を気体にして除去する工程を独立に設けてもよい。この場合、例えば、 $100^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、減圧下、数時間で賦活剤を留去する。
- 10

- 焼結工程は、減圧下またはアルゴンなどの還元雰囲気下で、 $500^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $800^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $1000^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ で行なう。好ましくは、焼結終了後、一酸化ニオプの温度（品温とも略する。）が 30°C 以下になるまで冷却し、 0.01 体積％～ 10 体積％、好ましくは、 0.1 体積％～ 1 体積％の酸素を含む窒素やアルゴンなどの不活性ガスを品温が 30°C を越えないように徐々に加え、8時間以上放置後取り出し、焼結塊を得る。
- 15
- 20

解砕工程では、焼結塊をロールグラニューレーターなどの解砕機を用いて、適当な粒径に解砕する。

- 賦活剤が、少なくとも焼結工程後に溶媒に可溶である場合、焼結後で解砕前、解砕中、解砕後、またはこれら複数の工程で適当な溶媒を焼結塊または解砕粉に接触させ、賦活剤成分を溶解し除
- 25

去する。除去し易さから、解砕後の解砕粉から溶解除去するのが好ましい。

ここで用いる溶媒としては、溶解すべき賦活剤の溶解度が十分に得られる溶媒であり、好ましくは、安価で残留しにくいもの
5 よい。例えば、賦活剤が、水溶性ならば水を用い、有機溶剤可溶性ならば、メチルイソブチルケトン、エタノール、ジメチルスルホキシド（DMSO）等の有機溶媒を用い、酸可溶性ならば、硝酸、硫酸、リン酸、硼酸、炭酸、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、有機酸等の酸溶液を用い、アルカリ可溶性ならば、
10 アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア等のアルカリ溶液を用い、可溶性錯体を形成するならば、その配位子となるアンモニア、エチレンジアミン等のアミン類、グリシン等のアミノ酸類、トリポリリン酸ナトリウム等のポリリン酸類、クラウンエーテル類、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩、
15 エチレンジアミン四酢酸等のキレート剤等の溶液を用いればよい。

また、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩の溶液や陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂なども好適に使用できる。賦活剤の溶解除去する温度は、低いことが望ましく、50℃以下が好ましい。-10℃～40℃
20 で溶解除去することが更に好ましく、0℃～30℃で行うことが特に好ましい。また、溶解除去する際に発熱が少ない方法を選択することが好ましい。例えば、賦活剤に金属酸化物や金属を用いた場合、酸で溶解除去する方法では中和熱が発生し、温度が高くなりすぎることがある。したがって、たとえば、水や有機溶剤に
25 溶解させる方法、硝酸アンモニウム塩水溶液やエチレンジアミン4酢酸などを用いて可溶性錯体を形成する方法、イオン交換樹脂

を含む溶液に溶解する方法などの発熱しにくい方法を選択することもできる。

より具体的に賦活剤と溶媒との組み合わせは、例えば、酸化バリウムと水、砒酸カルシウムと塩酸、酸化アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液、酸化ハフニウムとメチルイソブチルケトン、炭酸マグネシウムとエチレンジアミン四酢酸 4 ナトリウム塩水溶液等が挙げられる。

賦活剤を溶解除去した後、十分洗浄し、乾燥する。例えば、酸化バリウムを水で除去した場合、イオン交換水を用いて洗浄水の電気伝導度が、 $5 \mu S / cm$ 以下になるまで十分に洗浄する。次に減圧下、品温 $50^{\circ}C$ 以下で乾燥する。ここで残留する賦活剤や溶媒成分の量は、洗浄の条件にもよるが、通常 $100 ppm$ 以下である。

このようにして得られた一酸化ニオブ粉、前記焼結塊、または一酸化ニオブ原料粉に、焼結性を更に改善するために、一酸化ニオブ粉の一部をさらに窒化、ホウ化、炭化、硫化、または複数のこれらの処理をしてもよい。

得られた一酸化ニオブの窒化物、一酸化ニオブのホウ化物、一酸化ニオブの炭化物、一酸化ニオブの硫化物、またはこれらの複数種を本発明の一酸化ニオブ粉中に含有してもよい。その窒素、ホウ素、炭素、及び硫黄の各元素の含有量の総和は、一酸化ニオブ粉の形状にもよって変わるが、 $0 ppm \sim 200,000 ppm$ 、好ましくは $50 ppm \sim 100,000 ppm$ 、さらに好ましくは、 $200 ppm \sim 20,000 ppm$ である。 $200,000 ppm$ を越えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

一酸化ニオブ粉の窒化方法は、液体窒化、イオン窒化、ガス窒

化などのうち、何れかあるいは、それらの組み合わせた方法で実施することができる。窒素ガス雰囲気によるガス窒化は、装置が簡便で操作が容易なため好ましい。例えば、窒素ガス雰囲気によるガス窒化の方法は、前記一酸化ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置
5 することにより達成される。窒化する雰囲気の温度は、2000℃以下、放置時間は100時間以内で目的とする窒化量の一酸化ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

一酸化ニオブ粉のホウ化方法は、ガスホウ化、固相ホウ化いずれであってもよい。例えば、一酸化ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源とともに、減圧下、2000℃以下で1分～100時間放置しておけばよい。

一酸化ニオブ粉の炭化は、ガス炭化、固相炭化、液体炭化いずれであってもよい。例えば、一酸化ニオブ粉を炭素材やメタンなどの炭素を有する有機物などの炭素源とともに、減圧下、2000℃
15 以下で1分～100時間放置しておけばよい。

一酸化ニオブ粉の硫化方法は、ガス硫化、イオン硫化、固相硫化いずれであってもよい。例えば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化の方法は、前記一酸化ニオブ粉を硫黄雰囲気中に放置すること
20 により達成される。硫化する雰囲気の温度は、2000℃以下、放置時間は100時間以内で目的とする硫化量の一酸化ニオブ粉が得られる。また、より高温で処理することにより処理時間を短縮できる。

以上の様にして得られる本発明の一酸化ニオブ粉のBET比表面積は、通常、 $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.7 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $0.9 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

本発明の一酸化ニオブ粉は、タッピング密度、粒径、安息角、BET比表面積、細孔径分布、窒化、ホウ化、炭化、硫化による処理のそれぞれ異なる一酸化ニオブ粉同士を混合して使用してもよい。

- 5 コンデンサ用電極に用いることのできる本発明の焼結体は、例えば、前述した本発明の一酸化ニオブ粉を焼結して製造することが好ましい。例えば、一酸化ニオブ粉を所定の形状に加圧成形した後、 $10^{-5} \sim 10^2$ Pa で1分～10時間、 $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$
- 10 の範囲で加熱して焼結体を得ることができる。

本発明の一酸化ニオブ粉より得られる焼結体の細孔径分布は、通常、細孔直径ピークトップを、 $0.01 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内に持つ。

- また、成形時の加圧を特定の加圧値に調節することにより、一
- 15 酸化ニオブ粉の持つ細孔直径ピークトップの数より多くの細孔直径ピークトップを焼結体に持たせることが出来る。この加圧値は、一酸化ニオブ粉の物性、成形体の形状、あるいは成形機等の加圧成形条件により異なるが、加圧成形が可能な圧力以上、焼結体の細孔が閉鎖しない程度の圧力以下の範囲内にある。好ましい加圧
- 20 値は、予備実験により、複数の細孔径ピークトップを持つように、成形する一酸化ニオブ粉の物性等に合わせて決定できる。なお、加圧値は、例えば、成形機の成形体へかける加重を調節することで調整できる。

- 焼結体の細孔径分布は、所望の容量が得られる程度に小さい細
- 25 孔と、陰極剤の物性に合わせて陰極剤が十分含浸する程度に大きい細孔とが含まれるように、少なくとも2つの細孔径ピークトップ

プを有することが好ましい。このように、細孔直径分布が複数のピークトップを持つような焼結体からは、対電極の含浸性が良好で、容量出現率が高いコンデンサが得られる。

また、複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大きい2つのピークのピークトップが、それぞれ各々 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ と $0.7 \sim 3 \mu\text{m}$ に、好ましくは各々 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ と $0.9 \sim 3 \mu\text{m}$ に存在する場合、この焼結体から作製したコンデンサの耐湿性は、好ましいものになる。さらに、複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大きいピークのピークトップが、相対強度が次に大きいピークのピークトップより大径側にある場合、より耐湿性が良好なコンデンサとなるため、特に好ましい。

このように作製した焼結体の比表面積は、一般に、 $0.2 \text{m}^2/\text{g}$ $\sim 7 \text{m}^2/\text{g}$ になる。

通常、焼結体の形状は大きいほど対電極の含浸が困難になる。
例えば、焼結体の大きさが 10mm^3 以上である場合、本発明の複数のピークトップを有する細孔直径分布を持つ焼結体を特に有効に用いることができる。

本発明の焼結体は、一部窒化されていても良い。窒化方法として、前述した一酸化ニオブ粉に適用した方法と反応条件が採用できる。焼結体を作製する一酸化ニオブ粉の一部を窒化しておき、さらにこの粉体から作製した焼結体の一部を窒化することも可能である。

なお、このような焼結体には酸素元素が、通常、ニオブ元素に対して $0.8 \sim 1.2$ 倍モル含まれる。これは、焼結前から一酸化ニオブ粉に含まれている酸素と、焼結時に自然酸化したことによって加わった酸素を含む。また、本発明の焼結体中の一酸化ニオブ、

添加した元素、酸素、窒素以外の元素の含有量は、通常、400質量ppm以下である。

本発明の焼結体は、一例として、1400℃で焼結した場合、CV値（0.1質量%リン酸水溶液中で、80℃120分化成した場合の
5 化成電圧値と120Hzでの容量との積）が、40000～200000μFV/gとなる。

次に、コンデンサ素子の製造について説明する。

例えば、ニオブまたはタンタルなどの弁作用金属からなる、適
当な形状及び長さを有するリードワイヤーを用意し、これを前述
10 した一酸化ニオブ粉の加圧成形時にリードワイヤーの一部が成形
体の内部に挿入させるように一体成形して、リードワイヤーを前
記焼結体の引き出しリードとなるように組み立て設計するか、あ
るいは、リードワイヤーなしで成形、焼結した後に別途用意した
リードワイヤーを溶接などで接続するように設計する。

15 前述した焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘
電体とからコンデンサを製造することができる。例えば、一酸化
ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面（細孔内表面含
む）上に誘電体を形成し、前記誘電体上に対電極を設け、コンデ
ンサを構成する。

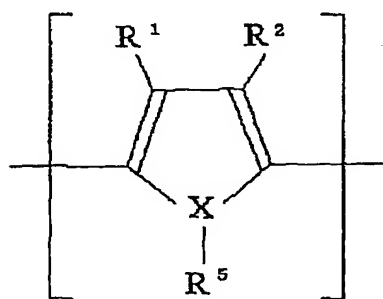
20 ここでコンデンサの誘電体として、酸化ニオブを主体とする誘
電体が好ましく、さらに好ましくは五酸化ニオブを主体とする誘
電体が挙げられる。五酸化ニオブを主体とする誘電体は、例えば、
一方の電極である一酸化ニオブ焼結体を電解酸化することによっ
て得られる。一酸化ニオブ電極を電解液中で電解酸化するには、
25 通常プロトン酸水溶液、例えば、0.1%リン酸水溶液、硫酸水溶
液または1%の酢酸水溶液、アジピン酸水溶液等を用いて行われ

る。このように、一酸化ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなり一酸化ニオブ電極が陽極となる。

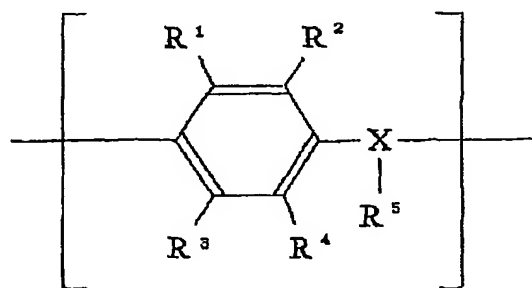
本発明のコンデンサにおいて、一酸化ニオブ焼結体の対電極
5 (対極) は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の材料(化合物)が使用できる。

電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウム
10 ボロテトラフルオライド電解質を5質量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコールの混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオライドを7質量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。

有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラ
15 ニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、あるいは下記一般式(1)または一般式(2)で表される繰り返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。



(1)



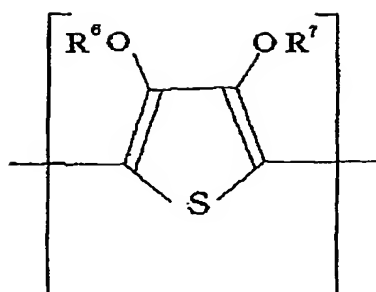
(2)

式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至1

0の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、
アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、
ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 CF_3
基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価
5 基を表わす。 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の
位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共
に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素
の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖
には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、
10 スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んで
もよい。 X は酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素
原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1乃至10の
直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。

さらに、本発明においては前記一般式(1)または一般式
15 (2)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、
炭素数1乃至6の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の
アルキル基またはアルコキシ基を表し、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は
互いに結合して環状になっていてもよい。

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で表される繰り
20 返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式(3)で
示される構造単位を繰返し単位として含む導電性高分子が挙げ
られる。



(3)

式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

このような化学構造を含む導電性高分子にはドーパントがドーパされる。ドーパントとしては公知のドーパントが制限なく使用できる。

無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせ使用してもよい。

一般式(1)または一般式(2)で表される繰り返し単位を含む重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3,4-エチレンジオ

キシチオフエン) 等) が好ましい。

- 上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 10^{-2} S/cm ~ 10^3 S/cm の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり高周波での容量を更に一層大きくすることができる。

- 前記導電性高分子層を製造する方法としては、例えばアニリン、チオフエン、フラン、ピロール、メチルピロールまたはこれらの置換誘導体の重合性化合物を、脱水素的 2 電子酸化の酸化反応を充分行わせ得る酸化剤の作用で重合する方法が採用される。重合性化合物 (モノマー) からの重合反応は、例えばモノマーの気相重合、溶液重合等があり、誘電体を有する一酸化ニオブ焼結体の表面に形成される。導電性高分子が溶液塗布可能な有機溶媒可溶性のポリマーの場合には、表面に塗布して形成する方法が採用される。

- 溶液重合による好ましい製造方法の 1 つとして、誘電体層を形成した一酸化ニオブ焼結体を、酸化剤を含む溶液 (溶液 1) に浸漬し、次いでモノマー及びドーパントを含む溶液 (溶液 2) に浸漬して重合し、該表面に導電性高分子層を形成得する方法が例示される。また、前記焼結体を、溶液 2 に浸漬した後で溶液 1 に浸漬してもよい。また、前記溶液 2 においては、ドーパントを含まないモノマー溶液として前記方法に使用してもよい。また、ドーパントを使用する場合、酸化剤を含む溶液に共存させて使用してもよい。

- このような重合工程操作を、誘電体を有する前記一酸化ニオブ焼結体に対して 1 回以上、好ましくは 3 ~ 20 回繰り返すことによって緻密で層状の導電性高分子層を容易に形成することができ

る。

本発明のコンデンサの製造方法においては、酸化剤はコンデンサ性能に悪影響を及ぼすことなく、その酸化剤の還元体がドーパントになって導電性高分子の電動度を向上させ得る酸化剤であれば良く、工業的に安価で製造上取り扱いの容易な化合物が好まれる。

このような酸化剤としては、具体的には、例えば FeCl_3 や FeClO_4 、 Fe （有機酸アニオン）塩等の Fe （III）系化合物類、または無水塩化アルミニウム／塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過酸化物類、過マンガン酸カリウム等のマンガン類、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノー-1, 4-ベンゾキノン（DDQ）、テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノン、テトラシアノー-1, 4-ベンゾキノン等のキノン類、よう素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

これらの中で、前記 Fe （有機酸アニオン）塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機ホウ酸等が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸や p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、 α -スルホーナフタレン、 β -スルホーナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸（アルキル基としてはブチル、トリイソプロピル、ジ-tert-ブチル等）等が使用される。

一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸等が挙げられる。さらに本発明においては、

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、
ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸ポリ- α -メチルスルホン
酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニ
5 オンも使用される。なお、これら有機スルホン酸または有機カル
ボン酸の例は単なる例示であり、これらに限定されるものでは
ない。また、前記アニオンの対カチオンは、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+
等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、テ
トラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換され
たアンモニウムイオン等が例示されるが、これらに限定されるも
10 のではない。前記の酸化剤のうち、特に好ましいのは、3価の
Fe系化合物類、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過
硫酸アンモニウム塩類酸類、キノン類を含む酸化剤である。

導電性高分子の重合体組成物の製造方法において必要に応じて
共存させるドーパント能を有するアニオン（酸化剤の還元体アニ
15 オン以外のアニオン）は、前述の酸化剤から産生される酸化剤ア
ニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質アニオンまた
は他の電解質アニオンを使用することができる。具体的には例え
ば、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- の如き5B族元素のハロゲン化物
アニオン、 BF_4^- の如き3B族元素のハロゲン化物アニオン、 I^-
20 （ I_3^- ）、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き
過ハロゲン酸アニオン、 $AlCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_5^-$ 等の
如きルイス酸アニオン、あるいは NO_3^- 、 SO_4^{2-} の如き無機酸ア
ニオン、またはp-トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、
炭素数1乃至5（C1～5と略する）のアルキル置換ナフタレン
25 スルホン酸等のスルホン酸アニオン、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ の
如き有機スルホン酸アニオン、または CH_3COO^- 、 C_6H_5CO

O⁻のごときカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。

また、同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質のアニオン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかしながら、好ましくは、高分子系及び低分子系の有機スルホン酸化合物あるいはポリリン酸化合物のアニオンが挙げられ、望ましくは芳香族系のスルホン酸化合物（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等）がアニオン供出化合物として用いられる。

また、有機スルホン酸アニオンのうち、さらに有効なドーパントとしては、分子内に一つ以上のスルホアニオン基（-SO₃⁻）とキノン構造を有するスルホキノン化合物や、アントラセンスルホン酸アニオンが挙げられる。

前記スルホキノン化合物のスルホキノンアニオンの基本骨格として、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2,6-ナフトキノン、9,10-アントラキノン、1,4-アントラキノン、1,2-アントラキノン、1,4-クリセンキノン、5,6-クリセンキノン、6,12-クリセンキノン、アセナフトキノン、アセナフテンキノン、カンホルキノン、2,3-ボルナンジオン、9,10-フェナントレンキノン、2,7-ピレンキノンが挙げられる。

対電極（対極）が固体の場合には、所望により用いられる外部引き出しリード（例えば、リードフレームなど）との電氣的接触をよくするため、その上に導電体層を設けてもよい。

導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムなどにより形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペーストなどが好ましいが、これらは、1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペースト適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキなどがあげられる。また、蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀などがあげられる。

具体的には、例えば第二の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。このコンデンサは、一酸化ニオブ焼結体と一体に焼結成形された、または、後で溶接されたニオブまたは、タantalリードを有していてもよい。

以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

また、対電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、対電極と電氣的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、一酸化ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタantalリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかられるように設計される。

以上、説明した本発明の実施態様にしたがって製造した一酸化

ニオブ粉を用いてコンデンサ用焼結体を作製し、該焼結体からコンデンサを製造することにより、漏れ電流値の小さい信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

また、本発明のコンデンサは、従来のタンタルコンデンサよりも容積の割に静電容量が大きく、より小型のコンデンサ製品を得ることができる。

このような特性を持つ本発明のコンデンサは、例えば、アナログ回路及びデジタル回路中で多用されるバイパスコンデンサ、カップリングコンデンサとしての用途や、従来のタンタルコンデンサの用途にも適用できる。一般に、このようなコンデンサは電子回路中で多用されるので、本発明のコンデンサを用いれば、電子部品の配置や排熱の制約が緩和され、信頼性の高い電子回路を従来より狭い空間に収めることができる。

さらに、本発明のコンデンサを用いれば、従来より小型で信頼性の高い電子機器、例えば、コンピュータ、PCカード等のコンピュータ周辺機器、携帯電話などのモバイル機器、家電製品、車載機器、人工衛星、通信機器等を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

なお、各例における一酸化ニオブ粉のタッピング密度、安息角、粒子径及び細孔直径、並びにコンデンサの容量、漏れ電流値、容量出現率、及び耐湿値は以下の方法により測定した。

(1) タッピング密度測定

タッピング密度は、J I S（日本工業規格2000年版）K1201-1

に規定される工業用炭酸ナトリウムの見掛比重測定法のうちタッピング装置による方法、及び測定機器に準じて測定した。

(2) 安息角測定

安息角は、J I S (日本工業規格2000年版) Z 2504に規定される流れ性の測定機器と試料量を用い、水平面に対するホッパー下部の高さ6 c mから、水平面に一酸化ニオブ粉を落下させ、生じた円錐の頂点から水平面に対する斜面の水平面に対する角度を安息角とした。

(3) 粒子径測定

10 マイクロトラック社製 (H R A 9320-X100) の装置を用い粒度分布をレーザー回折散乱法で測定した。その累積体積%が、50体積%に相当する粒径値 (D_{50} ; μm) を平均粒子径とした。

(4) 細孔直径測定

15 M i c r o M e r i t i c s 社製 P o r e s i e r 9320を用い細孔分布を水銀圧入法で測定した。

なお、本発明では、圧入量の変化率から極大値を求め、極大値が示す細孔直径をピークトップとし、極大値をこのピークトップの属するピークの相対強度の大きさとした。

(5) コンデンサの容量測定

20 室温において、作製したチップの端子間にヒューレットパッカード社製 L C R 測定器を接続し、120 H z での容量測定値をチップ加工したコンデンサの容量とした。

(6) コンデンサの漏れ電流測定

25 室温において、直流電圧6.3V を作製したチップの端子間に1分間印加し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。

(7) コンデンサの容量出現率

0.1% 燐酸水溶液中で、80℃、20Vの条件で1000分間化成したときの焼結体を、30%硫酸中で測定した容量を100%として、コンデンサ形成後の容量との比で表現した。

5 (8) コンデンサの耐湿値

作製したコンデンサを、60℃95%RHで500時間放置したときの容量が、初期値の110%未満および120%未満の個数で表現した。110%未満の個数が多いほど、耐湿値は良好と判断した。

10 (9) コンデンサのESR測定値

室温において、作製したチップの端子間にヒューレットパッカード社製LCR測定器を接続し、100kHz、1.5VDC、0.5Vrms.でのESR測定値をチップ加工したコンデンサのESRとした。

15 (10) 窒素、酸素、硫黄、炭素各元素の含有量

酸素窒素分析装置または炭素硫黄分析装置（両装置ともLECO社製）を用いて分析した。

(11) 金属元素含有量

原子吸光分析装置、ICP発光分析装置またはICP質量分析装置（各装置とも（株）島津製作所製）を用いて分析した。

(12) 酸化ニオブ組成

前記(11)で測定したニオブ元素含有量に対する、前記(10)で測定した酸素元素含有量のモル比を求めることにより酸化ニオブをNbO_xで表した時のxの値を算出した。

25

実施例 1 :

タンタルのシートで内側をライニングした内径 150 mm、内容積 5 リットルの円筒形ステンレス容器を用意した。この容器には、アルゴンガスの供給と排出配管、粉末材料の供給機、攪拌機、
5 温度調節機、加熱機、冷却機を備えていた。400 g の削り状金属マグネシウムを円筒形容器に入れ、アルゴンでフラッシングした後、750℃（還元温度）に加熱した。15分この温度を保ち、金属マグネシウムを熔融させた後、攪拌機を起動した。約10gのNb₂O₅粉末を粉末供給機より投入した。反応器内温が約30℃
10 上昇した。反応器内温が還元温度になるまで待った後、再び約10gのNb₂O₅粉末を粉末供給機より投入した。この操作を、Nb₂O₅粉末の全量350gを添加し終えるまで繰り返した。添加終了後、30分還元温度で攪拌を継続した。ついで、反応器を10℃以下になるまで冷却し、アルゴンのフラッシングを止めた。
15 減圧にした後、空気を反応器内温が50℃を超えないように徐々に加えた。反応生成物を取り出し、過酸化水素と硝酸の混合水溶液、及びイオン交換水で交互に洗浄した。生成した一酸化ニオブ粉の組成は、NbO_{0.98}であった。

この一酸化ニオブ粉200gをニオブ製のポットに入れ、水、
20 ジルコニアボールを加えて、10時間粉碎した。得られた一酸化ニオブ粉の平均粒径は、1.0μmであった。このスラリーに、平均粒子径が1μmのポリメチルメタクリル酸ブチルエステル20gを添加した。振とう混合機で1時間混合し、ジルコニアボールを除去した混合物をコニカルドライヤーに入れ、1×10²Pa、
25 80℃の条件で真空乾燥した。

続いて、この一酸化ニオブ粉を1×10⁻²Pa、250～40

0℃で12時間加熱し、ポリメチルメタクリル酸ブチルエステルを分解除去し、さらに、 4×10^{-3} Paの減圧下、1200℃で2時間焼結した。品温が30℃以下になるまで冷却した後、品温が50℃を超えないように空気を徐々に加えた。得られた一酸化ニオブ焼結塊をロールグラニューレーターで解砕し、平均粒子径100 μmのニオブ解砕粉を得た。

この一酸化ニオブ粉について測定した物理物性（タッピング密度、平均粒子径、安息角、BET比表面積、細孔直径ピークトップ）の値を表1に示す。

10 このようにして得られた、一酸化ニオブ粉（約0.1g）をタンタル素子自動成形機（株式会社 精研製 TAP-2R）ホッパーに入れ、0.3mmφのニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ0.3cm×0.18cm×0.45cmとなるように成形体を作製した。この成形体の外観（欠け、割れ、歪み）及び質量のばらつき
15 を表1に示す。

次にこれらの成形体を 4×10^{-3} Paの真空下、1400℃で30分間放置することにより焼結体を得た。この焼結体100個を用意し、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

20 続いて、60%硝酸マンガン水溶液に浸漬後220℃で30分間加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に対電極層として二酸化マンガンを形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次に、リードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作
25 製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量と漏れ電流値（以下「LC」と略す）の平均（n =

100個)を表1に示す。

実施例2：

ニオブインゴット1000gをSUS304製の反応容器に入れ、
5 400℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化された
ニオブ塊を、ジルコニアボールを入れたSUS製のポットに入れ
10時間粉碎した。次に、スパイクミルに、この水素化物を水で
20体積%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ、
40℃以下で7時間湿式粉碎して水素化ニオブの粉碎スラリーを
10 取得し、ジルコニアボールを除去した後、 1×10^2 Pa、50
℃の条件で乾燥した。続いて、得られた水素化ニオブ粉を 1×10^{-2} Pa、400℃で4時間加熱し水素化ニオブを脱水素した。
さらに空気存在下、200℃で5時間加熱し、平均粒子径 $0.9 \mu\text{m}$
mの一酸化ニオブ粉を得た。生成した一酸化ニオブ粉の組成は、
15 $\text{NbO}_{0.88}$ であった。

この一酸化ニオブ粉830gとトルエン400gをニオブ製の
ポットに入れ、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ の酸化バリウム170gを添
加した。更にジルコニアボールを加えて、振とう混合機で1時間
混合した。ジルコニアボールを除去した混合物をニオブ製のバツ
20 トに入れ、 1×10^2 Pa、50℃の条件で乾燥した。

続いて、乾燥した混合物を 4×10^{-3} Paの減圧下、1200℃で
3時間焼結した。品温が30℃以下になるまで冷却した後、酸化
バリウム混合の一酸化ニオブ焼結塊をロールグラニューターで
解砕し、平均粒子径 $95 \mu\text{m}$ の酸化バリウム混合の一酸化ニオブ
25 解砕粉を得た。

この酸化バリウム混合の一酸化ニオブ解砕粉500gとイオン

交換水1000 gをポリテトラフルオロエチレン製の容器に入れ、15℃以下になるように冷却した。これとは別に、15℃以下に冷却した、60%硝酸600 g、30%過酸化水素150 g、イオン交換水750 gを混合した水溶液を用意し、この水溶液1000 g
5 を攪拌しながら、水温が20℃を越えないように酸化バリウム混合の一酸化ニオブ解砕粉懸濁水溶液に滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を継続し、30分静置した後、デカンテーションした。イオン交換水2000 gを加え、30分攪拌の後、30分静置した後、デカンテーションした。この作業を5回繰り返し、さらに、一酸化ニオブ解砕粉をテフロン製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら4時間水洗浄を行った。この時の洗浄水の電気伝導度は、 $0.9 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

水洗浄を終了した一酸化ニオブ解砕粉を、減圧下、50℃で乾燥し、約400 gの一酸化ニオブ粉を得た。

15 この一酸化ニオブ粉のタッピング密度、平均粒子径、安息角、BET比表面積、細孔直径ピークトップの値を表1に示す。

このようにして得られた、一酸化ニオブ粉（約0.1 g）をタンタル素子自動成形機（株式会社 精研製 TAP-2R）ホッパーに入れ、0.3 mm ϕ のニオブ線と共に自動成形し、大きさがお
20 よそ0.3 cm \times 0.18 cm \times 0.45 cmとなるように成形体を作製した。この成形体の外観、質量のばらつきを表1に示す。

次にこれらの成形体を $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下、1400℃で30分間放置することにより焼結体を得た。この焼結体100個を用意し、20 Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間
25 電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

続いて、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム10%水

溶液とアントラキノンスルホン酸0.5%水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも5回行うことによりポリピロールからなる対電極（対極）を形成した。

- 引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n = 100$ 個）を表1に示す。

10 実施例3～10：

- 実施例1と同様な方法を用いポリメチルメタクリル酸ブチルエステルの平均粒子径、添加量を、また実施例2と同様な方法を用い酸化バリウムの平均粒子径、添加量を、それぞれ変化させ、一酸化ニオブ粉、その成形体、焼結体およびコンデンサを作製した。これらの一酸化ニオブ粉の物理物性、成形体の外観、質量バラツキおよびコンデンサの容量、LCを表1に示す。

実施例11～22：

- 実施例11～14及び16～18は実施例1と同様な方法を用い、実施例15及び19～22は実施例2と同様な方法を用い、それぞれポリメチルメタクリル酸ブチルエステルまたは酸化バリウムの替わりに表1に示した賦活剤を用い、一酸化ニオブ粉、成形体および焼結体を作製した。一酸化ニオブ粉の物理物性、成形体の外観、質量バラツキを表1に示す。

- 次にこれらの成形体を 4×10^{-3} Paの減圧下、1400℃で30分間放置することにより焼結体を得た。この焼結体100個を用

意し、20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

続いて、過硫酸アンモニウム25質量%を含む水溶液（溶液1）に浸漬した後引き上げ、80℃で30分間乾燥させ、次いで
5 誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフェン18質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液2）に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に10分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液1に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を8回繰り返した後、50℃の温水で10分洗浄を行い、100℃で30分
10 乾燥を行うことにより、導電性のポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）からなる対電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止
15 して、チップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量とLC値の平均（ $n = 100$ 個）を表1に示す。

実施例23：

20 実施例1と同様な方法で平均粒子径が $0.9\mu\text{m}$ の一酸化ニオブを得た。この一酸化ニオブ粉の組成は、 $\text{NbO}_{1.02}$ であった。一酸化ニオブ粉200gをアルミナ製の容器に入れ、窒素雰囲気下、300℃で2時間加熱した。得られた原料一酸化ニオブ粉中に含まれる窒素量は2100質量ppmであった。賦活剤に酸化バリウム
25 を用い、実施例2と同様な方法で平均粒径が $130\mu\text{m}$ の窒素を含有する一酸化ニオブ解砕粉を得て、成形体および焼結体を作製

した。一酸化ニオブ粉の物理物性、成形体の外観、質量バラツキを表 1 に示す。続いて、実施例 22 と同様な方法を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 ($n = 100$ 個) を表 1 に示す。

実施例 24 :

実施例 1 と同様な方法で平均粒子径が $0.9 \mu\text{m}$ の一酸化ニオブを得た。この一酸化ニオブ粉の組成は、 $\text{NbO}_{1.02}$ であった。一酸化ニオブ粉 200 g と硫黄粉末 5 g をよく混合し、白金製の容器に入れた。反応器内をアルゴン置換したのち、 250°C で 2 時間加熱した。得られた原料一酸化ニオブ粉中に含まれる硫黄量は 2500 質量 ppm であった。賦活剤に酸化バリウムを用い、実施例 2 と同様な方法で平均粒径が $200 \mu\text{m}$ の硫黄を含有する一酸化ニオブ解砕粉を得て、成形体および焼結体を作製した。一酸化ニオブ粉の物理物性、成形体の外観、質量バラツキを表 1 に示す。続いて、実施例 22 と同様な方法を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 ($n = 100$ 個) を表 1 に示す。

実施例 25 :

実施例 24 と同様な方法でホウ素粉末を用いてホウ素を含有する原料一酸化ニオブ粉を得た。得られた原料一酸化ニオブ粉中に含まれるホウ素量は 1200 質量 ppm であった。賦活剤に酸化バリウムを用い、実施例 2 と同様な方法で平均粒径が $80 \mu\text{m}$ のホウ素を含有する一酸化ニオブ解砕粉を得て、成形体および焼結体を

作製した。一酸化ニオブ粉の物理物性、成形体の外観、質量バラツキを表 1 に示す。続いて、実施例 22 と同様な方法を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 ($n = 100$ 個) を表 1 に示す。

実施例 26 ~ 29 :

実施例 2 と同様な方法を用い、出発原料に実施例 26 では水素化ニオブ-ネオジム合金粉、実施例 27 では水素化ニオブ-アンチモン合金粉、実施例 28 では水素化ニオブ-イットリウム-ホウ素合金粉、実施例 29 では水素化ニオブ-イットリウム-亜鉛合金粉を用い、一酸化ニオブ粉を得た。それぞれの組成は、実施例 26 は、 $NbO_{0.94}$ 、実施例 27 は、 $NbO_{0.96}$ 、実施例 28 は、 $NbO_{1.12}$ 、実施例 29 は、 $NbO_{1.08}$ 、である他元素を含む一酸化ニオブ粉であった。さらに実施例 2 と同様な賦活剤及び方法を用い、平均粒子径が $70 \sim 250 \mu m$ の他元素を含む一酸化ニオブ粉を得て、成形体および焼結体を得た。一酸化ニオブ粉の物理物性、成形体の外観、質量バラツキを表 1 に示す。続いて、実施例 2 と同様な方法を用いてチップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均 ($n = 100$ 個) を表 1 に示す。

比較例 1 ~ 3 :

タンタルのシートで内側をライニングした内径 $150 mm$ 、内容積 5 リットルの円筒形ステンレス容器を用意した。この容器には、アルゴンガスの供給と排出配管、粉末材料の供給機、攪拌機、

温度調節機、加熱機、冷却機を備えていた。400gの削り状金属マグネシウムを円筒形容器に入れ、アルゴンでフラッシングしたのち、750℃（還元温度）に加熱した。15分この温度を保ち、金属マグネシウムを溶融させた後、攪拌機を起動した。約10gのNb₂O₅粉末（平均粒子径2～10μmのものを用いた）を粉末供給機より投入した。反応器内温が約30℃上昇した。反応器内温が還元温度になるまで待った後、再び約10gのNb₂O₅粉末を粉末供給機より投入した。この操作を、Nb₂O₅粉末の全量350gを添加し終えるまで繰り返した。添加終了後、30分還元温度で攪拌を継続した。ついで、反応器を10℃以下になるまで冷却し、アルゴンのフラッシングを止めた。減圧にした後、空気を反応器内温が50℃を超えないように徐々に加えた。反応生成物を取り出し、過酸化水素と硝酸の混合水溶液、及びイオン交換水で交互に洗浄した。生成した一酸化ニオブ粉の組成は、NbO_{1.01}であり、平均粒子径は1.3～7μmであった。

この一酸化ニオブ粉のタッピング密度、平均粒子径、安息角、BET比表面積、平均細孔直径などの物理物性を表1に示す。

このようにして得られた、一酸化ニオブ粉（約0.1g）をタンタル素子自動成形機（株式会社 精研製 TAP-2R）ホッパーに入れ、0.3mmφのニオブ線と共に自動成形を試みたが、成形出来なかった。

比較例4～9：

平均粒子径が1μmの酸化バリウムの添加量を変化させて、実施例2と同様な方法で、タッピング密度が0.2～0.4g/m¹および2.6～3.3g/m¹の一酸化ニオブ粉を得た。このものの物理物

性を表 1 に示す。

このようにして得られた、一酸化ニオブ粉（約 0.1 g）をタンタル素子自動成形機（株式会社 精研製 TAP-2R）ホッパーに入れ、0.3 mm ϕ のニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ 0.3 cm \times 0.18 cm \times 0.45 cm となるように成形体を作製した。この成形体の外観、質量のばらつきを表 1 に示す。

次にこれらの成形体を 4×10^{-3} Pa の真空中、1400°C で 30 分間放置することにより焼結体を得た。この焼結体 100 個を用意し、20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、200 分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。

続いて、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム 10% 水溶液とアントラキノンスルホン酸 0.5% 水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも 5 回行うことによりポリピロールからなる対電極（対極）を形成した。

引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およびこのチップ型コンデンサの容量と LC 値の平均（ $n = 100$ 個）を表 1 に示す。

20

実施例 30 :

実施例 2 と同様な方法で、一酸化ニオブ粉を得た。この一酸化ニオブ粉の平均粒子径は 0.6 μ m であり、その組成は、NbO_{0.95} であった。無水メタノールをスラリー濃度が 60 質量% になるように添加し良く懸濁した。このスラリーをニオブ製のポットに入れ、平均粒子径が 1.4 μ m と 23 μ m の酸化バリウムを一酸化ニ

25

オブに対してそれぞれ15質量%および10質量%添加した。更にジルコニアボールを加えて、振とう混合機で1時間混合した。ジルコニアボールを除去した混合物をニオブ製のバットに入れ、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 50°C の条件で乾燥した。

- 5 実施例2と同様な操作で酸化バリウム混合の一酸化ニオブ焼結塊、および一酸化ニオブ解砕粉を得た。

15 15°C 以下に冷却したイオン交換水1000gに、この酸化バリウム混合の一酸化ニオブ解砕粉500gを攪拌しながら、水温が 20°C を超えないように添加した。添加終了後、更に1時間攪拌を
10 継続し、30分静置した後デカンテーションした。イオン交換水2000gを加え、30分攪拌の後、30分静置し、デカンテーションした。この作業を5回繰り返し、さらに、一酸化ニオブ解砕粉をテフロン製のカラムに入れイオン交換水を流しながら4時間水洗浄をおこなった。この時の洗浄水の電気伝導度は、 $0.5 \mu\text{S/cm}$ であった。
15

水洗浄を終了した一酸化ニオブ解砕粉を、減圧下、 50°C で乾燥し、約350gの一酸化ニオブ粉を得た。

この一酸化ニオブ粉のタッピング密度、平均粒子径、安息角、BET比表面積、平均細孔直径などの物理物性を表1に示す。

- 20 実施例2と同様な操作で成形体、焼結体を作成した。この焼結体の外観、質量のばらつきを表1に示す。

更に、実施例2と同様な操作で誘電皮膜を形成させた後、つい電極を形成し、カーボン層、銀ペースト層を積層させた。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このコンデンサの容量出現率、およ
25 びこのチップ型コンデンサの容量とLC値の平均 ($n = 100$

個)を表1に示す。

実施例31～37：

実施例30と同様な方法で、添加する賦活剤の種類、混合する
5 2種類の平均粒径、および添加量を変化させて賦活剤混合の一酸化
ニオブ解砕粉を得た。賦活剤を溶出する溶媒を、水、酸、アル
カリ、イオン交換樹脂を含む溶液、硝酸アンモニウム溶液、エチ
レンジアミン4酢酸を含む溶液の中から選び、実施例30と同様
な方法で賦活剤を溶出して、一酸化ニオブ粉を得た。その物理物
10 性を表1に示す。

更に実施例30と同様な方法で、成形体、焼結体を作成して、
チップ型コンデンサを作成した。成形体の外観、質量のばらつき、
コンデンサの容量とLCの平均を表1に示す。

15 実施例38～40：

実施例30と同様な方法を用い、出発原料に実施例38では水
素化ニオブスズ合金粉、実施例39はニオブタングステン合
金粉、実施例40はニオブ tantalum合金粉を用い、それぞれ他
成分を含む一酸化ニオブ粉を得た。その物理物性を表1に示す。

20 更に実施例30と同様な方法で、成形体、焼結体を作成して、
チップ型コンデンサを作成した。成形体の外観、質量のばらつき、
コンデンサの容量とLCの平均を表1に示す。

実施例41～51：

25 実施例30～40で作成した一酸化ニオブ粉を用いて実施例2
と同様な方法で一酸化ニオブ焼結体を作成した。その焼結体の細

孔直径分布を表2に示す。

実施例52～62：

実施例41～51で作製した一酸化ニオブ焼結体を各々100
5 個作製し、各焼結体を0.1%リン酸水溶液中で80℃、1000分、2
0Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に
この化成済み焼結体に過硫酸アンモニウムとアントラキノンスル
ホン酸を付着させ、ついでピロール蒸気により気相重合を行う操
作を繰り返して陰極剤のポリピロール（以下、A法による陰極剤
10 という。）を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順
に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製し
た。作製したコンデンサの容量出現率およびESRを表3に示す。

実施例63～68：

15 実施例2と同様な方法で平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の一酸化ニオブ一次
粒子を得た。この一次粒子を焼成、粉砕し、一酸化ニオブの造粒
粉を得た。この造粒粉0.1gを、別途用意した、長さ10mm、
太さ0.3mmのニオブ線と共に、金型（ $4.0\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 1.8\text{mm}$
m）に入れ、タンタル素子自動成形機（株式会社 精研製 TA
20 P-2R）で表4に示したように加重し、成形体を作製した。つ
いで1400℃で30分間焼結して目的とする焼結体を得た。成形機
の加重を調整することによって、表4に示す細孔直径分布を持つ
焼結体を作成した。実施例63の焼結体の大きさ、比表面積、C
V値は各々順に、 24.7mm^3 、 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $86000\mu\text{FV}/\text{g}$ であ
25 り、他の例の各数値も実施例63の±2%以内であった。

実施例 6 9 ~ 7 1 :

一次粒子を分級することにより、一次粒子の平均粒径を $0.5 \mu\text{m}$ とした以外は、実施例 6 3 ~ 6 5 と同様にして焼結体を得た。実施例 6 9 の焼結体の大きさ、比表面積、C V 値は各々順に、
5 24.9mm^3 、 $1.5 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $126000 \mu\text{FV}/\text{g}$ であり、他の例の各数値も実施例 6 9 の $\pm 1\%$ 以内であった。作製した焼結体の細孔直径分布を表 4 に記載した。

実施例 7 2 :

10 造粒粉の代りに実施例 4 と同様にして得た一酸化ニオブ粉を用い、実施例 6 8 と同様にして焼結体を得た。実施例 7 2 の焼結体の大きさ、比表面積、C V 値は各々順に、 24.8mm^3 、 $1.2 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $79000 \mu\text{FV}/\text{g}$ であった。作製した焼結体の細孔直径分布を表 4 に記載した。

15

比較例 1 0 ~ 1 2 :

実施例 6 3 ~ 6 5 で使用した一酸化ニオブ造粒粉の代わりに、五酸化ニオブをマグネシウムで還元して得た一酸化ニオブ粉を 1200°C で熱処理して得た一酸化ニオブ粉とした以外は実施例 6 3
20 ~ 6 5 と同様にして焼結体を作製した。作製した比較例 1 0 の焼結体の大きさ、比表面積、C V 値は各々順に、 24.3mm^3 、 $0.8 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $85000 \mu\text{FV}/\text{g}$ であり、他の実施例の諸数値も比較例 1 0 の $\pm 2\%$ 以内であった。作製した焼結体の細孔直径分布を表 4 に記載した。

25

実施例 7 3 :

実施例 3 0 及び実施例 6 3 ~ 7 2 で焼結体を作製した方法で、同様の焼結体を各々で 6 0 個作製し、各焼結体を 0.1% 磷酸水溶液中で 8 0 °C, 1000 分, 2 0 V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を各々 3 0 個ずつに分け、各 3 0 個組の焼結体に、実施例 5 2 ~ 6 2 に記載の A 法によるポリピロール陰極剤、または酢酸鉛と過硫酸アンモニウムの混合液を浸漬する操作を繰り返した二酸化鉛と硫酸鉛の混合物（二酸化鉛が 9 8 質量%）からなる陰極剤（以下、B 法による陰極剤という。）を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率および耐湿値を表 5 に示した。

15 比較例 1 3 :

比較例 9 ~ 1 2 で焼結体を作製した方法で、同様の焼結体を各々で 6 0 個作製し、各焼結体を 0.1% 磷酸水溶液中で 8 0 °C, 1000 分, 2 0 V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を各々 3 0 個ずつに分け、各 3 0 個組の焼結体に実施例 5 2 ~ 6 2 に記載の A 法によるポリピロール陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率および耐湿値を表 5 に示した。

25 比較例 1 4 ~ 1 7 :

比較例 9 ~ 1 2 で作製した一酸化ニオブ焼結体を各々 1 0 0 個作製し、各焼結体を 0.1% 磷酸水溶液中で 8 0 °C, 1000 分, 2 0

Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次にこの化成済み焼結体を実施例52～62に記載のA法によるポリピロール陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量出現率およびESRを表3に示す。

表1

試薬剤	種類	ニオブ粉物理特性							焼結体		電気特性		
		添加量 (質量%)	平均粒径 (μm)	タッピング密度 (g/ml)	平均粒径 (μm)	安息角 ($^{\circ}$)	BET比表面積 (m^2/g)	細孔直径 ピーク (μm)	外観	質量バランスキ ($\text{g}/\text{焼結体}$)	陰極剤含浸率 (%)	容量 (μF)	LC (μA)
実施例1	ホリタルメタリル酸アル	10	1.0	0.7	100	42	1.5	1.2	なし	0.1±0.002	91	429	14
	酸アル	17	1.0	1.1	95	45	1.7	1.1	なし	0.1±0.002	90	483	21
実施例2	BaO	5	1.0	1.2	110	40	1.5	1.0	なし	0.1±0.002	91	427	19
実施例3	ホリタルメタリル酸アル	1	1.0	1.9	130	38	1.3	0.8	なし	0.1±0.002	88	401	17
実施例4	酸アル	35	1.0	0.5	85	50	1.9	0.9	なし	0.1±0.002	89	482	21
実施例5	BaO	23	1.0	0.8	95	47	1.8	1.0	なし	0.1±0.002	91	483	24
実施例6	BaO	20	3.0	1.1	125	45	1.7	2.9	なし	0.1±0.002	88	584	26
実施例7	BaO	25	5.0	1.2	140	43	1.5	5.3	なし	0.1±0.002	90	532	20
実施例8	BaO	30	9.0	1.5	95	40	1.3	8.5	なし	0.1±0.002	92	439	15
実施例9	BaO	40	21.0	1.7	105	37	1.0	22	なし	0.1±0.002	91	284	7
実施例10	BaO	40	100	1.8	180	32	1.3	95	なし	0.1±0.002	89	411	21
実施例11	樟腦	18	25	1.5	250	30	1.5	24	なし	0.1±0.002	91	401	14
実施例12	ホリタルメタリル酸アル	15	8.0	1.2	80	49	1.4	8.1	なし	0.1±0.002	92	539	25
実施例13	ホリタルメタリル	15	3.0	1.1	75	47	1.8	2.9	なし	0.1±0.002	88	517	22
実施例14	ZnO	20	6.0	1.1	140	41	1.9	5.6	なし	0.1±0.002	92	512	16
実施例15	ReO7	7	2.0	1.4	100	46	1.7	2.1	なし	0.1±0.002	87	511	17
実施例16	WO2	10	0.8	1.2	90	47	1.7	0.8	なし	0.1±0.002	92	418	13
実施例17	SnO2	20	3.0	1.1	85	46	1.9	2.9	なし	0.1±0.002	95	609	23
実施例18	MgO	10	2.0	1.5	100	44	1.6	2.3	なし	0.1±0.002	90	392	16
実施例19	Mn(NO3)2	15	1.0	1.0	90	-44	1.8	1.0	なし	0.1±0.002	94	599	30
実施例20	CaCO3	5	5.0					5.5					
実施例21	Y2O3	15	7.5	1.0	130	44	1.7	7.8	なし	0.1±0.002	94	447	22
実施例22	B2O3	15	1.0					1.2					
実施例23	BaO	17	1.0	1.2	70	48	1.5	1.2	なし	0.1±0.002	91	454	15
実施例24	BaO	17	1.0	1.1	130	45	1.7	1.1	なし	0.1±0.002	92	555	17
実施例25	BaO	15	1.5	1.2	200	39	1.8	1.6	なし	0.1±0.002	90	501	14
実施例26	BaO	12	0.7	1.1	80	47	1.8	0.8	なし	0.1±0.002	91	533	14
実施例27	BaO	25	3.5	0.9	250	39	1.7	3.4	なし	0.1±0.002	89	552	19
実施例28	BaO	20	2.5	1.0	90	47	1.8	2.5	なし	0.1±0.002	91	561	19
実施例29	BaO	15	1.5	1.1	70	47	1.7	1.3	なし	0.1±0.002	90	549	17

表1(つづき)

	焼活剤			二オキソ粉物理特性				焼結体				電気特性	
	種類	添加量 (質量%)	平均粒径 (μm)	比重 (g/ml)	平均粒径 (μm)	安息角 ($^\circ$)	BET比表面積 (m^2/g)	細孔直径 ピーク (μm)	外形 欠け、割れ、歪み (μm)	質量バランスキ ($\text{g}/\text{焼結体}$)	焼結剤含有率 (%)	容量 (μF)	LC (μA)
実施例29	BaO	10	0.7	1.2	150	41	1.8	0.7	なし	0.1 ± 0.002	89	538	16
実施例30	BaO	15	1.4	0.9	100	48	1.8	1.5	なし	0.1 ± 0.002	98	595	22
		10	23					25					
実施例31	MgO	17	1.5	1.0	130	44	1.8	1.6	なし	0.1 ± 0.002	96	577	22
		15	30					33					
実施例32	CaCO ₃	20	2.5	1.1	160	44	1.7	2.7	なし	0.1 ± 0.002	95	572	24
		10	17					18					
実施例33	MgO	18	1.5	1.0	115	45	1.8	1.6	なし	0.1 ± 0.002	94	561	19
	B ₂ O ₃	8	10					12					
実施例34	Al ₂ O ₃	20	2.0	0.9	150	48	1.9	2.2	なし	0.1 ± 0.002	98	587	24
		20	25					23					
実施例35	MgO	15	1.0	0.9	130	46	1.9	1.1	なし	0.1 ± 0.002	98	586	20
	Al ₂ O ₃	15	20					22					
実施例36	Y ₂ O ₃	16	2.0	1.0	95	46	1.7	1.9	なし	0.1 ± 0.002	98	584	22
	Al ₂ O ₃	9	25					26					
実施例37	MgO	15	1.5	0.9	135	45	2.0	1.6	なし	0.1 ± 0.002	98	591	20
		20	25					24					
実施例38	CaCO ₃	15	1.3	0.9	85	47	1.9	1.3	なし	0.1 ± 0.002	98	589	18
	BaO	10	23					22					
実施例39	BaO	15	1.7	0.9	110	48	1.9	1.5	なし	0.1 ± 0.002	98	585	19
		10	26					24					
実施例40	BaO	15	1.7	0.9	130	45	1.9	1.7	なし	0.1 ± 0.002	98	596	24
	MgO	10	30					29					
比較例1	---	---	---	2.6	1.3	77	3.2	0.7	成形できない		---	---	---
比較例2	---	---	---	2.9	2.6	73	1.8	1.9	成形できない		---	---	---
比較例3	---	---	---	3.0	7	70	0.7	3.9	成形できない		---	---	---
比較例4	BaO	42	1.0	0.4	95	50	1.8	0.8	あり	0.1 ± 0.016	90	379	18
比較例5	BaO	45	1.0	0.3	80	58	1.9	0.8	あり	0.1 ± 0.028	92	402	18
比較例6	BaO	55	1.0	0.2	55	58	2.2	0.9	あり	0.1 ± 0.048	94	428	17
比較例7	BaO	0.8	1.0	2.6	90	49	1.2	0.7	なし	0.1 ± 0.002	40	140	9
比較例8	BaO	0.6	1.0	3.1	90	49	1.0	0.6	なし	0.1 ± 0.002	33	112	7
比較例9	BaO	0.4	1.0	3.3	105	45	0.9	0.6	なし	0.1 ± 0.002	21	60	5

表2

実施例	ニオブ粉作成	細孔直径分布		
		ピーク1 細孔直径(μm)	ピーク2 細孔直径(μm)	相対強度の大きい 方のピーク
実施例41	実施例30	0.64	3.0	ピーク2
実施例42	実施例31	0.65	3.0	ピーク2
実施例43	実施例32	0.70	2.4	ピーク2
実施例44	実施例33	0.69	2.1	ピーク2
実施例45	実施例34	0.68	2.9	ピーク2
実施例46	実施例35	0.67	2.6	ピーク2
実施例47	実施例36	0.64	2.9	ピーク2
実施例48	実施例37	0.67	2.9	ピーク2
実施例49	実施例38	0.63	2.8	ピーク2
実施例50	実施例39	0.64	2.9	ピーク2
実施例51	実施例40	0.67	3.0	ピーク2

表3

実施例	焼結体作製	容量出現率 %	容量	ESR Ω
実施例52	実施例41	98	595	0.023
実施例53	実施例42	96	577	0.025
実施例54	実施例43	96	572	0.024
実施例55	実施例44	94	551	0.025
実施例56	実施例45	98	587	0.023
実施例57	実施例46	98	586	0.023
実施例58	実施例47	98	584	0.022
実施例59	実施例48	98	591	0.022
実施例60	実施例49	98	589	0.021
実施例61	実施例50	98	585	0.023
実施例62	実施例51	98	596	0.022
比較例14	比較例9	21	60	0.166
比較例15	比較例10	72	307	0.083
比較例16	比較例11	74	315	0.083
比較例17	比較例12	69	292	0.091

表4

実施例及び比較例	成形加重 N	細孔分布		相対強度の大きい方のピーク
		ピーク1細孔直径 μm	ピーク2細孔直径 μm	
実施例63	451	0.64	1.02	ピーク2
実施例64	789	0.43	1.31	ピーク2
実施例65	1130	0.29	0.78	ピーク2
実施例66	564	0.35	2.35	ピーク2
実施例67	901	0.49	0.96	ピーク2
実施例68	337	0.52	2.89	ピーク2
実施例69	451	0.61	2.18	ピーク2
実施例70	789	0.45	2.88	ピーク2
実施例71	1130	0.35	1.12	ピーク2
実施例72	337	0.63	2.78	ピーク2
比較例10	451	0.67	無し	――
比較例11	789	0.42	無し	――
比較例12	1130	0.25	無し	――

表5

実施例及び比較例	焼結体 作製方法	陰極剤、 含浸方法	容量 出現率%	耐湿値	
				容量100%以上 110%未満の個数	容量110%以上 120%未満の個数
実施例73	実施例30	A	98	30/30	0/30
	実施例63	A	83	30/30	0/30
		B	88	30/30	0/30
	実施例64	A	83	30/30	0/30
		B	86	30/30	0/30
	実施例65	A	79	27/30	3/30
	実施例66	A	83	30/30	0/30
	実施例67	A	81	30/30	0/30
	実施例68	A	80	30/30	0/30
	実施例69	A	86	30/30	0/30
	実施例70	A	82	30/30	0/30
	実施例71	A	79	28/30	2/30
	実施例72	A	96	30/30	0/30
比較例13	比較例9	A	21	4/30	26/30
	比較例10	A	72	14/30	16/30
	比較例11	A	74	17/30	13/30
	比較例12	A	69	12/30	18/30

産業上の利用可能性

式： NbO_x ($x = 0.8 \sim 1.2$) で示され、タッピング密度が
0.5～2.5 g / m l、平均粒子径が 10～1000 μm 、安息角が 10
～60 度、BET 比表面積が 0.5～40 m^2/g である本発明のコ
5 ンデンサ用一酸化ニオブ粉は流れ性が良好で、連続成形が可能で
あり、そのニオブ粉を焼結して得られる 0.01 μm ～500 μm の
範囲内に細孔直径ピークトップを有し、好ましくは、複数の細孔
直径ピークトップを有する細孔分布を持つニオブ焼結体をコンデ
ンサ電極に用いることにより、高い容量出現率が得られ、等価直
10 列抵抗 (ESR) が低く、漏れ電流特性、耐湿性の良好なコンデ
ンサが生産できる。

請求の範囲

1. 式： NbO_x ($x=0.8\sim 1.2$) で示され、タッピング密度が $0.5\sim 2.5\text{ g/m l}$ であるコンデンサ用一酸化ニオブ粉。

5

2. さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、
10 イッテルビウム、ルテチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、
15 素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種他元素を含む請求の範囲1に記載の一酸化ニオブ粉。

3. 他元素が、ニオブと複合酸化物を形成している請求の範囲
20 1または2に記載の一酸化ニオブ粉。

4. 他元素の含有量が、 $50\sim 200,000\text{ ppm}$ である請求の範囲2または3に記載の一酸化ニオブ粉。

25 5. 平均粒子径が $10\sim 1000\mu\text{m}$ である請求の範囲1乃至4のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。

6. 安息角が、10～60度である請求の範囲1乃至5のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。

7. BET比表面積が、 $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求の範囲1乃至6のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。

8. $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に細孔直径ピークトップを有する細孔分布を持つ請求の範囲1乃至7のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉。

10

9. 細孔分布が、複数の細孔直径ピークトップを有する請求の範囲8に記載の一酸化ニオブ粉。

10. 細孔直径ピークトップのすべてが、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある請求の範囲8または9に記載の一酸化ニオブ粉。

11. 請求の範囲1乃至10のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を用いた焼結体。

12. $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に細孔直径ピークトップを有する細孔分布を持つ請求の範囲11に記載の焼結体。

13. コンデンサ電極用一酸化ニオブ焼結体において、一酸化ニオブ焼結体の細孔分布が、複数の細孔直径ピークトップを有することを特徴とする一酸化ニオブ焼結体。

1 4. 細孔分布が、2つの細孔直径ピークトップよりなる請求
の範囲 1 1 及至 1 3 のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ焼結体。

1 5. 複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大き
い 2 つのピークのピークトップが、それぞれ $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 及び
 $0.7 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にある請求の範囲 1 3 または 1 4 に記載の一
酸化ニオブ焼結体。

1 6. 複数の細孔直径ピークトップの内、相対強度が最も大き
いピークのピークトップが、相対強度が次に大きいピークのピー
クトップより大径側にある請求の範囲 1 3 に記載の一酸化ニオブ
焼結体。

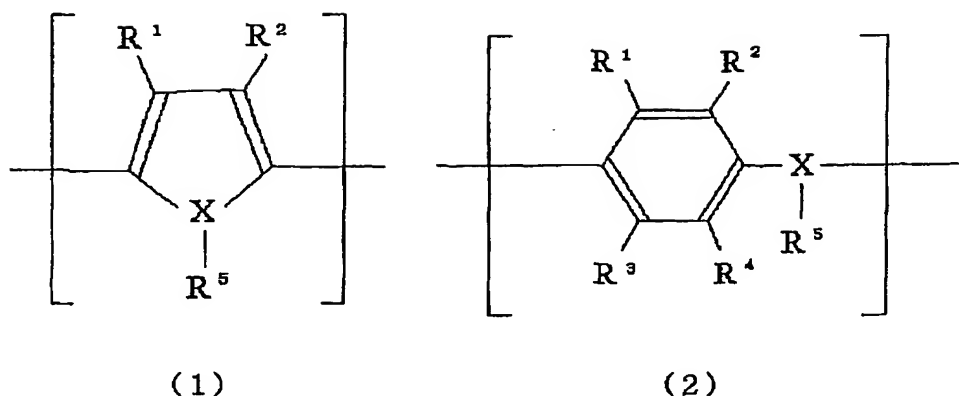
1 7. 焼結体が、細孔空隙容積を含めて 10 mm^3 以上の体積
を持つ請求の範囲 1 1 乃至 1 6 に記載の一酸化ニオブ焼結体。

1 8. 焼結体が、 $0.2 \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ請求の範囲
1 1 乃至 1 7 に記載の一酸化ニオブ焼結体。

1 9. 焼結体の一部が、窒化している請求の範囲 1 1 乃至 1 8
に記載の一酸化ニオブ焼結体。

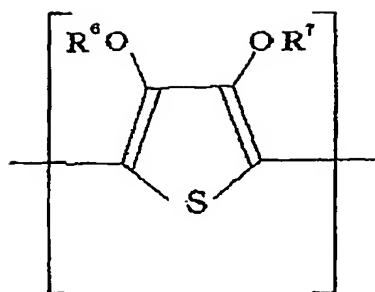
2 0. 焼結体が、 1400°C で焼結した場合 $40000 \sim 200000 \mu\text{F V}$
 $/\text{g}$ の CV 値を持つ焼結体を与える一酸化ニオブ成形体より得ら
れた焼結体である請求の範囲 1 1 乃至 1 9 のいずれか 1 項に記載
の一酸化ニオブ焼結体。

21. 請求の範囲11乃至20のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成されたコンデンサ。
- 5 22. 誘電体の主成分が五酸化二ニオブである請求の範囲21に記載のコンデンサ。
23. 対電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料である請求の範囲21に記載のコンデンサ。
- 10 24. 対電極が、有機半導体であって、該有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料である請求の範囲23に記載のコンデンサ。
- 15 25. 導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲24に記載のコンデンサ。
- 20 26. 導電性高分子が、下記一般式(1)または一般式(2)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 乃至 10 の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも 1 つ以上の 3 ～ 7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。 X は酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数 1 乃至 10 の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。) で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である請求の範囲 24 に記載のコンデンサ。

27. 導電性高分子が、下記一般式 (3)



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1乃至6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子である請求の範囲26に記載のコンデンサ。

28. 導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)にドーパントをドーブした導電性高分子である請求の範囲27に記載のコンデンサ。

29. 対電極が、層状構造を少なくとも一部に有する材料からなる請求の範囲21に記載のコンデンサ。

30. 対電極が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含んだ材料である請求の範囲21に記載のコンデンサ。

31. 一酸化ニオブ粉の製造方法において、一酸化ニオブまた

は一酸化ニオブ化合物を賦活処理することを特徴とする請求の範囲 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

32. 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の賦活処理が、
5 焼結工程及び解砕工程からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の
工程で行なわれることを特徴とする請求の範囲 31 に記載の一酸化
ニオブ粉の製造方法。

33. 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の賦活処理が、
10 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物と、賦活剤とを含む混合
物を用いて行なわれることを特徴とする請求の範囲 31 または 3
2 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

34. 賦活処理される一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物
15 の平均粒子径が、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である請求の範囲 31 乃至
33 のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

35. 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物が、マグネシウム、
カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イ
20 ャトリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サ
マリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロ
シム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ル
テチウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タ
ンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテ
25 ニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラ
チナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、ホウ素、アルミニウム、

ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、
スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、硫黄、セ
レン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を
5 50～200,000 ppm含有するものである請求の範囲31乃至3
4のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

36. 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の含有している
他元素が、ニオブと複合酸化物を形成している請求の範囲35に
記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

10

37. 一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物と、賦活剤とを
含む混合物が、溶媒を用いて混合されたものである請求の範囲3
3に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

15 38. 溶媒が、水、アルコール類、エーテル類、セルソルブ類、
ケトン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭
化水素類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒である請
求の範囲37に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

20 39. 賦活剤が、一酸化ニオブまたは一酸化ニオブ化合物の総
量に対して1～40質量%で用いられる請求の範囲33に記載の
一酸化ニオブ粉の製造方法。

40. 賦活剤の平均粒子径が0.01～500 μmである請求の範
25 囲33または39に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

- 4 1. 賦活剤の粒子径ピークトップが複数である請求の範囲 3 3、3 7、3 9 及び 4 0 のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。
- 5 4 2. 賦活剤が、2000℃以下で気体として除去される物質である請求の範囲 3 3、3 7、3 9 乃至 4 1 のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。
- 10 4 3. 賦活剤が、ナフタレン、アントラセン、キノン、樟脳、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアルコール、 NH_4Cl 、 ZnO 、 WO_2 、 SnO_2 、 MnO_3 からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲 4 2 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。
- 15 4 4. 賦活剤が、水溶性物質、有機溶剤可溶性物質、酸性溶液可溶性物質、アルカリ性溶液可溶性物質、錯体を形成しこれらの可溶性物質となる物質、及び2000℃以下でこれらの可溶性物質からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲 3 3、3 7、3 9 乃至 4 1 のいずれか 1 項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。
- 20 4 5. 賦活剤が、金属と、炭酸、硫酸、亜硫酸、ハロゲン、過ハロゲン酸、次亜ハロゲン酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、酢酸、蔞酸または硼酸との化合物、または、金属、金属水酸化物、及び金属酸化物とからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求の範

図 4 4 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

4 6 . 賦活剤が、金属炭酸物、金属炭酸水素化物、金属水酸化物、及び金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲 4 5 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

4 7 . 賦活剤が、金属炭酸物、金属炭酸水素化物、金属水酸化物、及び金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種で、焼結工程における温度より高い融点を持つ請求の範囲 4 6 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

4 8 . 賦活剤が、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、錫、鉛、砒素、アンチモン、ビスマス、セレン、テルル、ポロニウム、及びこれらの化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求の範囲 4 4 に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

49. 賦活処理が、焼結工程前に、または焼結工程時に、加熱及び／または減圧により賦活剤の除去を行なう処理である請求の範囲31乃至33のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

5

50. 賦活処理が、焼結工程後、解砕工程中、または解砕工程後の、焼結物または解砕物に溶媒を接触させ、賦活剤成分を除去する処理である請求の範囲31乃至33のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

10

51. 溶媒が、水、有機溶剤、酸性溶液、アルカリ性溶液、及び可溶性錯体を形成する配位子を含む溶液よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲50に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

15

52. 酸性溶液が、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、及び塩酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の溶液である請求の範囲51に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

20 53. アルカリ性の溶液が、アルカリ金属の水酸化物及びアンモニアからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む請求の範囲51に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

25 54. 配位子が、アンモニア、グリシン、及びエチレンジアミン四酢酸からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲51に記載の一酸化ニオブ粉の製造方法。

55. 請求の範囲1乃至10のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を、液体窒化、イオン窒化、及びガス窒化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により処理することを特徴とする窒素を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

5

56. 請求の範囲1乃至10のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を、固相炭化、及び液体炭化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により処理することを特徴とする炭素を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

10

57. 請求の範囲1乃至10のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を、ガスホウ化、及び固相ホウ化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により処理されることを特徴とするホウ素を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

15

58. 請求の範囲1乃至10のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を、ガス硫化、イオン硫化、及び固相硫化の方法からなる群より選ばれた少なくとも1種の方法により処理することを特徴とする硫黄を含む一酸化ニオブ粉の製造方法。

20

59. 請求の範囲31乃至58のいずれか1項に記載の製造方法で得られた一酸化ニオブ粉。

60. 請求の範囲1乃至10及び請求の範囲59のいずれか1
25 項に記載の一酸化ニオブ粉を用いることを特徴とする一酸化ニオブ焼結体の製造方法。

61. 一酸化ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた対電極を含むコンデンサの製造方法であって、一酸化ニオブ焼結体が、請求の範囲1乃至10及び請求の範囲59のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ粉を焼結したものであることを特徴とするコンデンサの製造方法。

62. 誘電体が、電解酸化により形成されたものである請求の範囲61に記載のコンデンサの製造方法。

10

63. 一酸化ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面上に形成された誘電体と、前記誘電体上に設けられた対電極を含むコンデンサの製造方法であって、一酸化ニオブ焼結体が、請求の範囲11乃至20のいずれか1項に記載の一酸化ニオブ焼結体であることを特徴とするコンデンサの製造方法。

15

64. 請求の範囲21乃至30のいずれか1項に記載のコンデンサを使用した電子回路。

65. 請求の範囲21乃至30のいずれか1項に記載のコンデンサを使用した電子機器。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01G9/04, H01G9/052, C01G33/00, C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01G9/04, H01G9/052, C01G33/00, C04B35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-188243 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text & WO 00/36617 A1 & AU 1684600 A & EP 1158552 A	1-65

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2002 (06.08.02)Date of mailing of the international search report
20 August, 2002 (20.08.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

BEST AVAILABLE COPY

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/04, H01G 9/052,
C01G 33/00, C04B 35/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/04, H01G 9/052,
C01G 33/00, C04B 35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-188243 A (昭和電工株式会社) 200 0.07.04, 全文 & WO 00/36617 A1 & AU 1684600 A & EP 1158552 A	1-65

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
06.08.02

国際調査報告の発送日
20.08.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大澤 幸次



5R 7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565